N° d'ordre :

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André MYSYROWICZ
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

1re THÈSE

LUMINESCENCE EXCITONIQUE PROVOQUÉE PAR UN RAYONNEMENT LASER

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1968 devant la Commission d'examen:

Président

Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552706_0005

N° d'ordre :

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André MYSYROWICZ
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

1re THÈSE

LUMINESCENCE EXCITONIQUE PROVOQUÉE PAR UN RAYONNEMENT LASER

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1968 devant la Commission d'examen:

Président

Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H.VIVIEN.
Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G. MILLOT.

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mlle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD.....	T.	Physicochimie du pétrole
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mlle M.PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T.	Biologie générale
H.BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mlle A.GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B.WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET.....	T.	Electrochimie
G.OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A.COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF.....	T.	Physique générale
J.FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG.....	T.	Physique
J.P.LONCHAMP.....	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique

R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT..... Physique
R.MARCHESSAULT..... Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER..... Mathématiques
R.MORIARTY..... Chimie organique
J.AUSLANDER..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN..... Physique
Mme Ch.WINTER..... Physique
J.P.EBERHART..... Minéralogie
Mme D.CAGNIANT..... Chimie
X.FERNIQUE..... Mathématiques
J.STREITH..... Chimie
J.H.WEIL..... Chimie Biologique
F.GAUTIER..... Physique propédeutique
G.SUTTER..... Physique électronique
D.FOATA..... Mathématiques
J.L.VERDIER..... Mathématiques
J.M.LEHN..... Chimie
Cl.ROBERT..... Physique
M.LACROUTE..... Biologie végétale
M.GOUNOT..... Botanique
J.PRADINES..... Mathématiques
A.GIRARDIE..... Biologie animale
F.BECKER..... Physique mathématique
J.DEHAND..... Chimie minérale
Cl.GODBILLON..... Mathématiques
M.KAROUBI..... Mathématiques
A.MIGNOT..... Mathématiques appliquées

Maître de Conférences Associé

V.AVANISSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G.SAINT-PE

A Monsieur Serge NIKITINE
Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg,
Directeur du Laboratoire de Spectroscopie
et d'Optique du Corps Solide.

Hommage respectueux et reconnaissant.

INTRODUCTION

Les propriétés optiques de cristaux inorganiques ont été beaucoup étudiées et, dans beaucoup de cas, elles sont bien comprises. Cependant, de nouvelles propriétés peuvent apparaître lorsque l'intensité de la source d'irradiation est très élevée. Une de ces propriétés est l'absorption simultanée de deux photons par un état intermédiaire virtuel.

A l'époque où débutait ce travail, l'absorption non linéaire avait été observée dans CdS et KI. Nous avons étudié expérimentalement un tel mécanisme d'absorption dans CuCl et CuBr. Nous avons également repris les travaux effectués sur CdS.

Une autre catégorie de propriétés peut devenir importante lorsque l'intensité lumineuse est très élevée, même si l'on ne considère pas le mécanisme d'absorption non linéaire. Un cristal fortement perturbé peut donner lieu à de nouveaux phénomènes, en particulier dans son spectre d'émission. Nous avons entrepris une étude de la luminescence de cristaux lorsqu'ils sont irradiés par une source laser ultraviolette très intense.

La théorie de l'absorption simultanée de deux photons est rappelée dans le cas de transitions bande à bande et vers des niveaux excitoniques.

On discute ensuite la désexcitation du cristal sous forme de recombinaison d'excitons. Les différents mécanismes possibles sont décrits. On rappelle également la notion de molécule excitonique (bi-exciton) qui est susceptible d'être mise en évidence à haute intensité d'excitation.

On décrit ensuite le montage expérimental utilisé.

Les résultats expérimentaux obtenus sur les substances étudiées (CdS, CdSe, CuCl, CuBr) sont exposés et discutés.

On relève enfin les différentes conclusions à tirer des mesures effectuées.

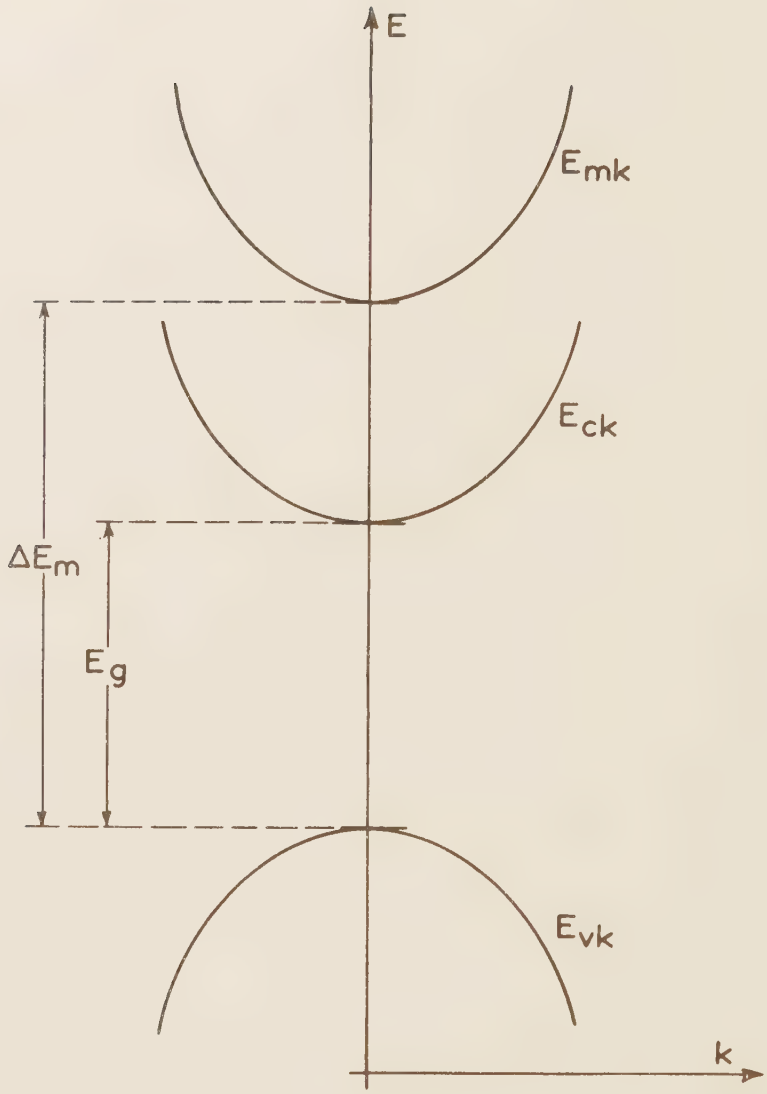

Fig. 1

Représentation schématique de la structure de bande au centre de la zone de Brillouin

CHAPITRE I

THEORIE DE L'ABSORPTION SIMULTANEE DE DEUX PHOTONS

La théorie de l'absorption simultanée de deux photons a été développée en 1931 par M. Göppert-Mayer [1], dans le cas de transitions atomiques.

Récemment, elle a été appliquée au cas de transitions interbandes dans les cristaux [2] [3] et de transitions vers des états excitoniques [4].

A) Transitions bande à bande

Considérons un cristal ayant une valeur E_g de la bande interdite. On suppose que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin et que les bandes ont une symétrie de révolution (fig. 1).

Deux faisceaux monochromatiques, de fréquence ω_1 et ω_2 éclairent simultanément la même portion de l'échantillon. Les fréquences sont choisies de telle sorte que :

$$\hbar\omega_1 < E_g$$
$$\hbar\omega_2 < E_g$$
$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 > E_g$$

Le cristal est transparent pour les deux faisceaux pris séparément. Il existe cependant la possibilité de transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction par l'absorption simultanée d'un photon $\hbar\omega_1$ et d'un photon $\hbar\omega_2$. Le

calcul de la probabilité de transition se fait en utilisant la théorie de perturbation dépendante du temps au second ordre.

L'hamiltonien d'un électron de masse m_o, de moment $\vec{p}$ et de charge -e dans un champ de vecteur potentiel $\vec{A}$ est donné par :

$$(1) \qquad H = H_o + H_1 = \frac{1}{2m_o}\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2$$

avec

$$H_o = \frac{p^2}{2m_o}$$

$$H_1 = \frac{e}{m_o c}\vec{A}.\vec{p} + \frac{e^2}{2m_o c^2}\vec{A}^2$$

Le vecteur potentiel pour une onde plane de fréquence circulaire ω_1 s'écrit :

$$(2) \qquad \vec{A} = A_1\vec{e}_1\, e^{i(\vec{k}_1 r - \omega_1 t)}$$

$\vec{e}$ est un vecteur unitaire de la direction de la polarisation de l'onde à la fréquence circulaire ω_1. $\vec{A}$ est relié à la densité de photons N à l'intérieur du cristal par la relation :

$$(3) \qquad |\vec{A}(\omega)|^2 = \frac{2\pi\hbar c^2 N}{n_o^2(\omega)\,\omega}$$

où $n_o(\omega)$ est l'indice de réfraction à la fréquence ω.

La probabilité de transition d'un électron de la bande de valence avec un vecteur d'onde $\vec{k}_1$ vers la bande de conduction dans un état de vecteur d'onde $\vec{k}_3$ est au second ordre de perturbation :

$$(4) \quad P^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar}\int d^3\vec{k}_3 \left|\sum_m \int d^3\vec{k}_2 \left(\frac{\langle c\vec{k}_3|H_1|m\vec{k}_2\rangle\langle m\vec{k}_2|H_1|v\vec{k}_1\rangle}{\Delta E_m + E_{m\vec{k}_2} + E_{v\vec{k}_1} - \hbar\omega_2}\right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\langle c\vec{k}_3|H_1|m\vec{k}_2\rangle\langle m\vec{k}_2|H_1|v\vec{k}_1\rangle}{\Delta E_m + E_{m\vec{k}_2} + E_{v\vec{k}_1} - \hbar\omega_1}\right)\right|^2 . \delta(E_g + E_{c\vec{k}_3} + E_{v\vec{k}_1} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)$$

$\vec{k}_2$ est le vecteur d'onde de l'électron dans l'état intermédiaire.

La somme s'effectue sur l'ensemble des états intermédiaires.

La fonction d'onde des électrons est de la forme de Bloch :

$$\psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = U_{m\vec{k}}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} = |m\vec{k}\rangle$$

$U_{m\vec{k}}$ est une fonction périodique avec le réseau relative à la bande m.

$E_{v\vec{k}}$, $E_{c\vec{k}}$, $E_{m\vec{k}}$ sont les énergies de la bande de valence, de conduction et intermédiaire comptées à partir du minimum de la bande, supposé à $\vec{k} = 0$. ΔE_m est la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande intermédiaire à $\vec{k} = 0$ (voir figure 1).

$P^{(2)}$ est relié à K_1 par la relation :

$$K_1 = \frac{n_o(\varepsilon)}{N_1 c} P^{(2)}$$

K_1 est le coefficient d'absorption non linéaire du faisceau $\hbar\omega_1$ induit par le faisceau $\hbar\omega_2$, par unité de temps et de volume, pour une unité de flux $\hbar\omega_2$.

Dans l'approximation dipolaire, l'élément de matrice de transition entre deux fonctions de Bloch est nul si leur vecteur $\vec{k}$ est différent (voir par exemple [8], page 406).

Il est à noter que le terme $\frac{e^2 \vec{r}^2}{2m_o c^2}$ peut donner lieu à une contribution quadrupolaire à la transition non linéaire au premier ordre de perturbation [5-7]. (Les règles de transition pour un tel terme sont différentes de celles pour le terme dipolaire au second ordre de perturbation). Expérimentalement,

Une autre simplification introduite par Braunstein est de remplacer la somme sur les états intermédiaires m par un seul état, la bande de conduction supérieure la plus proche de l'état final*. La justification en est que le terme correspondant contribue de manière prédominante à la valeur de l'expression.

En tenant compte de (1), (2), (3), (4), on obtient alors :

$$(5)\quad P^{(2)} = 16\pi^3 \left(\frac{e}{m_o}\right)^4 \frac{\hbar N_1 N_2}{n_o^2(\omega_1) n_o^2(\omega_2)\omega_1\omega_2} \cdot \int d^3\vec{k} \left| \frac{p^1_{vm}\, p^2_{mc}}{\Delta E + E_{m\vec{k}} + E_{v\vec{k}} - \hbar\omega_1} + \frac{p^2_{vm}\, p^1_{mc}}{\Delta E + E_{m\vec{k}} + E_{v\vec{k}} - \hbar\omega_2} \right|^2 \cdot \delta(E_g + E_{c\vec{k}} + E_{v\vec{k}} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)$$

Un facteur 2 a été introduit pour tenir compte des deux directions de spin.

p^1_{vm} est la composante selon $\vec{e}_1$ de l'élément de matrice du moment dipolaire entre états initial et intermédiaire.

p^2_{mc} est la composante selon $\vec{e}_2$ du moment dipolaire entre état intermédiaire et bande de conduction.

---

la contribution quadrupolaire n'a pas été mise en évidence dans des expériences effectuées dans l'anthracène [6]. Il a été montré théoriquement que ce terme doit être plus petit que le terme $\frac{e}{m_o c} \vec{A}.\vec{p}$ [7].

* En ce qui concerna la validité de cette approximation, on peut noter qu'elle donne expérimentalement un bon ordre de grandeur (voir par exemple pour le cas de CdS [28]). Cependant, toute l'information que l'on peut obtenir par une étude selon la polarisation des faisceaux incidents est alors perdue. (Voir à ce propos Inonue et Toyozawa [9] qui ont entrepris une étude détaillée de la dépendance du coefficient d'absorption non linéaire selon la polarisation des faisceaux incidents pour différentes structures cristallines.)

Les bandes de valence et de conduction sont supposées paraboliques.

$$E_{v\vec{k}} = \alpha_v \hbar^2 \frac{k^2}{2m_o}$$

$$E_{m\vec{k}} = \alpha_m \hbar^2 \frac{k^2}{2m_o}$$

$$E_{c\vec{k}} = \alpha_c \hbar^2 \frac{k^2}{2m_o}$$

α_v, α_m, α_c est le rapport de la masse de l'électron m_o à la masse effective de l'électron dans la bande correspondante.

La fonction δ en (5) devient :

$$\delta(E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)$$

avec $$\frac{1}{\mu} = \frac{\alpha_v + \alpha_c}{m_o}$$

μ = masse effective réduite.

En ce qui concerne la dépendance selon le vecteur $\vec{k}$ de l'élément de matrice p_{vm}, p_{mc}, on distingue :

1) Les transitions permises (de première classe). L'élément de matrice est indépendant de $\vec{k}$ au voisinage de $\vec{k} = 0$. Il est relié à l'intensité d'oscillateur f_{vc} par la relation

(6) $$p_{vc}^{\ 2} = \frac{m_o \hbar}{2} \omega_{vc} f_{vc}$$

où v désigne l'état initial
c désigne l'état final.

2) Les transitions interdites (à $\vec{k} = 0$) (transitions de seconde classe).

Dans ce cas, l'élément de matrice est proportionnel à $\vec{k}$:

(7) $$P_{vc}^{\ 2} = \left(\frac{m}{m_T}\right)^2 \hbar^2 \ (\vec{e}.\vec{k}_v)^2$$

où m_T est la masse effective pour la transition
et $\vec{k}_v$ est le vecteur d'onde de l'état initial.

En introduisant (6) et (7) dans (5) où le carré de la somme est remplacé par la somme des carrés*, et en tenant compte de la relation :

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{\delta(x-a)+\delta(x+a)}{2a}$$

On obtient trois catégories de transitions :

1) Transitions permises-permises

La transition est permise entre la bande de valence et la bande intermédiaire et entre la bande intermédiaire et la bande de conduction.

$$K_1 = \frac{2^{3/2}\pi n_o e^4 \omega_{vm}\omega_{mc}\ f_{vm}\ f_{mc}}{c\ m_o^{1/2}(\alpha_c+\alpha_v)^{3/2}\omega_1\cdot\omega_2}\ (\hbar\omega_2+\hbar\omega_1-E_g)^{1/2})\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{C}\right)\ N_2$$

2) Transitions permises-interdites

(permise entre niveau initial et intermédiaire, interdite entre le niveau intermédiaire et final).

$$K_1 = \frac{2^{7/2}\pi n_o e^4 \omega_{vm}\ f_{vm}}{3c(m_T)^2(\alpha_c+\alpha_v)^{5/2}.\hbar\omega_1\omega_2}\ (\hbar\omega_2+\hbar\omega_1-E_g)^{3/2}\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{C}\right)\ N_2$$

3) Transitions interdites-interdites

$$K_1 = \frac{2^{11/2}\pi n_o e^4\ m_o^{7/2}}{9c(m_T)^4(\alpha_c+\alpha_v)^{7/2}.\hbar^2\omega_1\omega_2}\ (\hbar\omega_2+\hbar\omega_1-E_g)^{5/2}\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{C}\right)\ N_2$$

$$B = \left[\Delta E + \frac{\alpha_m + \alpha_v}{\alpha_c + \alpha_v}(\hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 - E_g) - \hbar\omega_1\right]^2$$

$$C = \left[\Delta E + \frac{\alpha_c + \alpha_v}{\alpha_c + \alpha_v}(\hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 - E_g) - \hbar\omega_2\right]^2$$

B) Transitions vers des niveaux excitoniques

Loudon [4] a considéré le cas de l'absorption à deux photons vers des niveaux excitoniques**. Il est plus commode de calculer l'intensité d'oscillateur de la transition correspondante. Loudon obtient, dans le cas d'une transition permise, l'expression suivante :

$$f_n^{(1)} = \frac{4\pi e^2 N_2}{\varepsilon_1 m_o^3 \omega_1 \omega_2} \left| \sum_m \frac{p^1_{cm}(o) \cdot p^2_{mv}(o)}{E_{m\vec{k}=o} - \hbar\omega_2} + \frac{p^2_{vm}(o) \cdot p^2_{mc}(o)}{E_{m\vec{k}=o} - \hbar\omega_1} \right|^2 |U_n(o)|^2$$

---

* Ceci afin de pouvoir évaluer le coefficient d'absorption non linéaire. D'après Braunstein [3], le terme croisé que l'on néglige tient compte de la cohérence des sources lumineuses. A ce propos, une expérience d'absorption non linéaire [10] a été effectuée avec des sources cohérentes et incohérentes, afin de comparer la valeur du coefficient d'absorption non linéaire dans les deux cas. Cette expérience a montré que l'absorption non linéaire effectuée avec une source incohérente est environ deux fois plus grande qu'avec une source cohérente.

** Le problème de l'absorption excitonique classique a été traité par différents auteurs

Les valeurs d'énergie d'un exciton du type Mott ou Wannier (dont les dimensions sont grandes par rapport à la distance interatomique) obéissent à la relation :

$f_n^{(1)}$ est l'intensité d'oscillateur pour une transition vers un état excitonique de nombre quantique principal n pour le faisceau ω_1.

ε_1 est la constante diélectrique à la fréquence ω_1.

La somme se fait sur tous les niveaux intermédiaires m.

U_n est la fonction enveloppe excitonique à $\vec{k} = 0$ pour l'état n

$$|U_n(o)|^2 = \frac{1}{\pi a_o^3} \frac{1}{n^3}$$

a_o est le rayon de Bohr de l'exciton n = 1

$$a_o = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2}$$

$$\mu = \frac{m_e m_t}{m_e + m_t}$$

** $$E_{n,\vec{k}} = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde de l'exciton

$$M = m_e + m_t$$

$$E_n = E_g - \frac{1}{n^2} \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}$$

avec n = 1, 2, 3 ... nombre entier

ε est la constante diélectrique

μ est la masse réduite de l'exciton

E_g est l'énergie de la bande interdite.

Dans le cas de transitions permises-interdites, le facteur f dépendra de n, de la même façon que pour les transitions de seconde classe de la théorie d'Elliott [13]

$$f_n \propto \frac{n^2-1}{n^5}$$

Le facteur f est relié au coefficient d'absorption par la relation :

$$f_n = \frac{m_o \; c \; n_o}{2\pi^2 e^2 L} \int K(\omega_1) \; d\omega_1$$

L est le nombre d'atomes par unité de volume.

C) Discussion de la théorie

L'absorption non linéaire possède plusieurs nouvelles propriétés.

1) Les règles de sélection sont différentes de celles valables en absorption classique. Si l'on considère un cristal ayant un centre d'inversion, la transition permise-permise à double photon aura lieu entre deux états de même parité. En effet, pour que la transition soit permise entre le niveau initial et intermédiaire, les bandes correspondantes doivent avoir une parité opposée ; de même, entre l'état intermédiaire et final. Le niveau initial et final auront donc la même parité. On voit ainsi que la technique de l'absorption à deux photons apporte des renseignements complémentaires à ceux obtenus par absorption à simple photon.

Dans le cas de cristaux ne possédant pas de centre d'inversion, la situation est plus complexe. Les règles de sélection doivent être analysées selon les différentes polarisations des faisceaux lumineux incidents. En particulier, des transitions permises en absorption simple photon peuvent être également permises-permises en absorption à double photon.

2) Le coefficient d'absorption faisant intervenir un seul photon par transition pour des transitions bande à bande varie comme :

$$K \propto (\hbar\omega_1 - E_g)^x$$

x = 1/2 pour une transition de première classe
x = 3/2 pour une transition de deuxième classe.

Dans le cas de l'absorption simultanée de deux photons, K varie comme

$$K \propto (\hbar\omega_1 - E_g + \hbar\omega_2)^x$$

x ≃ 1/2 pour des transitions permises-permises
x ≃ 3/2 pour des transitions permises-interdites

Le spectre d'absorption pour le faisceau $\hbar\omega_1$ débute à la valeur $E_g - \hbar\omega_2$.

Autrement dit, le spectre d'absorption est déplacé vers les faibles énergies de la valeur de $\hbar\omega_2$.

Ceci peut être une propriété intéressante pour étudier des cristaux ayant des valeurs de la bande interdite élevée (l'absorption a lieu dans l'ultra-violet lointain). En choisissant une valeur convenable de $\hbar\omega_2$, on peut ramener le spectre d'absorption dans la partie visible du spectre. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, l'état final peut être différent.

Les mêmes conclusions sont valables pour les spectres d'absorption excitonique.

3) L'absorption non linéaire est un effet de second ordre ; la valeur du coefficient d'absorption est petite. En absorption à un seul photon, le coefficient d'absorption peut prendre des valeurs élevées (10^5 à 10^6 cm^{-1}). Il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons très minces. La préparation de lames minces monocristallines est difficile ; la dimension des cristallites influence le spectre [16].

En étudiant l'absorption non linéaire, ces difficultés sont évitées ; on utilise des échantillons épais.

4) La valeur du coefficient d'absorption non linéaire K_1 dépend de N_2, la densité de photons à la fréquence ω_2. Inversement, K_2 dépend de N_1.

Une conséquence directe de ceci est que la loi de Lambert $I = I_o\, e^{-\alpha x}$ n'est plus valable pour décrire l'atténuation d'un faisceau lumineux par absorption non linéaire.

Considérons le cas spécial où :

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2$$

$$N_1 = N_2$$

et exprimons le coefficient d'absorption non linéaire en fonction de l'intensité lumineuse :

$$K = 2\hbar\omega a.I$$

a est le coefficient d'absorption non-linéaire par unité d'intensité incidente et par unité d'énergie absorbée par transition.

Par définition :

$$K = -\frac{1}{I}\frac{dI}{dx}$$

$$\frac{dI}{dx} = -2\hbar\omega a\, I^2 - \alpha I$$

Le terme αI est introduit afin de tenir compte de l'absorption linéaire résiduelle à la fréquence ω (α est le coefficient d'absorption linéaire).

La solution de l'équation est :

$$I(x) = \frac{I_o\, e^{-\alpha x}}{1+2\,\frac{I_o a\hbar\omega}{\alpha}\,(1-e^{-\alpha x})}$$

α étant supposé très petit, on peut admettre $\alpha x \ll 1$.

$$I = \frac{I_o}{1+aI_o \times 2\hbar\omega}$$

L'intensité lumineuse diminuera moins vite selon l'apaisseur dans le cas de l'absorption non linéaire que dans celui de l'absorption linéaire.

D) Situation expérimentale de l'absorption à deux photons

Plusieurs expériences ont été faites, qui mettent en évidence un processus d'absorption simultanée de deux photons.

Dans une première catégorie d'expérience, un échantillon est illuminé par un rayonnement laser de fréquence ω_1, telle que :

$$\hbar\omega_1 < E_g < 2\hbar\omega_1$$

La luminescence consécutive de l'échantillon est observée à une fréquence ω ($\hbar\omega \simeq E_g > \hbar\omega_1$).

Une telle méthode d'investigation a l'avantage de la simplicité ; cependant, elle donne peu d'information sur l'absorption non linéaire. En effet, le rendement quantique de la luminescence n'est pas ou peu connu, de telle sorte que l'on n'obtient pas la valeur du coefficient d'absorption non linéaire. De plus, d'autres processus d'excitation sont possibles (absorption de deux photons par un niveau réel - doublement de la fréquence laser dans le cristal et absorption consécutive des photons ainsi créés). Enfin, avec une telle méthode, on est limité par les quelques fréquences de rayonnement laser actuellement disponibles.

Ce genre d'expérience a été effectué sur quelques substances telles que CdS[3, 18], CuCl[19], AgCl[20], ZnO[21], etc.[22-24].

Dans une autre catégorie d'expérience, l'échantillon est simultanément éclairé par une source laser et par une source conventionnelle. Le spectre d'absorption de la lumière conventionnelle induit par la source laser est mesuré. Une étude selon la polarisation des sources lumineuses permet d'obtenir des informations supplémentaires sur l'état final.

Des transitions bandes à bandes ont été mesurées par une telle technique, pour KI [25,26], CsI [26], TlCl [27], CdS [28,29], KBr [30], RbBr [30].

Dans le cas de CdS, le spectre obtenu correspond bien aux prédictions de Braunstein pour des transitions permises-permises.

Tout récemment, des raies d'absorption excitoniques ont été mises en évidence par absorption à deux photons dans CuCl par Fröhlich et al. [31].

Dans ce travail, nous avons étudié l'absorption à deux photons dans des cristaux à l'aide de la première méthode d'investigation. Il est donc nécessaire d'analyser la luminescence émise par les cristaux. Nous allons rappeler les données caractéristiques concernant la recombinaison excitonique dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

RECOMBINAISON RADIATIVE D'EXCITONS

A) INTRODUCTION :

Un cristal "pur" dans un état électronique excité tend à revenir dans son état fondamental. Cette relaxation se fait souvent par émission de photons dont l'énergie est voisine de celle de la bande interdite. On constate que l'allure du spectre de luminescence ne dépend pas, à basse intensité d'excitation, de l'énergie de la source excitatrice. On peut exciter le cristal soit par bombardement électronique, soit par absorption de photons d'énergie bien supérieure au gap (en créant ainsi des porteurs chauds), soit directement par absorption dans la raie excitonique, sans que l'émission ne soit sensiblement modifiée. Il est alors intéressant de savoir, d'une part comment est évacuée la différence d'énergie entre le photon d'excitation et le photon émis, et d'autre part de connaître la nature de la recombinaison observée.

La première question, qui est équivalente à celle de la perte d'énergie d'électrons chauds dans un cristal a fait l'objet d'études expérimentales et théoriques. Cette perte d'énergie peut se faire par échange avec les plasmons, les phonons acoustiques ou optiques. Il a été montré que la perte d'énergie se fait principalement par interaction avec le réseau sous forme de la création de phonons optiques. (Voir par exemple, une revue du problème par A. Rose[32]).

En ce qui concerne la deuxième question, deux sortes de transitions sont possibles :
les transitions bande à bande et les recombinaisons excitoniques.

Toyozawa[33] a montré qu'un électron et un trou forment de préférence un exciton qui ensuite se recombine, si l'énergie de liaison de l'exciton est supérieure à l'énergie thermique kT du cristal. Il a été montré récemment[34] que la recombinaison excitonique peut être plus importante que la recombinaison bande à bande même si l'énergie thermique kT du cristal est supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton.

Différents mécanismes de recombinaison excitonique sont possibles ; nous allons les décrire brièvement :

B) EXCITON LIBRE :

1) Recombinaison directe

Pour que la recombinaison directe d'excitons libres soit possible, il est nécessaire que les lois de conservation de l'énergie et du moment d'impulsion soient satisfaites.

1. $\hbar\omega = E_{n,\vec{k}}$

$$= E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$$

M est la masse de l'exciton

2. $\vec{k}_{photon} = \vec{k}_{exciton}$

Le vecteur d'onde de la lumière étant négligeable, ($\vec{k}_{photon} \sim 0$), seuls les excitons ayant une vitesse de translation voisine de zéro peuvent se recombiner. La position de la raie d'émission est la même (ou presque la même) que celle de la raie d'absorption excitonique correspondante. La raie d'émission est cependant souvent plus large de sorte qu'elle peut apparaître avec deux maxima apparants, le sommet

de la raie étant réabsorbé (raie de résonance). La raie s'élargit avec la température, elle subsiste jusqu'à des températures relativement élevées (dans le cas de CuCl au delà de 150°K).

2) Recombinaison indirecte[35]

La recombinaison d'excitons libres peut se faire également avec la participation de phonons (recombinaison indirecte)*. L'interaction exciton-phonon se fait principalement avec des phonons optiques longitudinaux (LO).

Dans le cas de la recombinaison d'un exciton avec l'émission simultanée d'un phonon LO, la loi de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\hbar\omega + E_{LO} = E_{n,\vec{k}}$$

où E_{LO} est l'énergie du photon longitudinal optique.

La position de la raie d'émission correspondante sera décalée vers les faibles énergies par rapport à la raie à zéro phonon de la valeur de l'énergie du phonon (dans le cas de l'émission de n phonons, de n-fois la valeur du phonon).

---

* Il est à noter qu'une recombinaison indirecte n'implique pas nécessairement une bande excitonique dont le minimum ne se situe pas à $\vec{k} = 0$, comme pour le Silicium par exemple. (Dans cette substance, la participation de phonons de vecteur d'onde $\vec{k} = 0$ est nécessaire afin de conserver le moment d'impulsion total). On peut avoir des transitions indirectes verticales (les phonons ont alors un vecteur d'onde voisin de zéro). C'est le cas que nous considérons ici.

On peut également envisager la recombinaison d'un exciton avec absorption simultanée d'un phonon LO. Dans ce cas, la position de la raie est décalée vers les grandes énergies. Ce type de recombinaison suppose la présence de phonons dans le cristal, il est improbable à basse température, car la population thermique de phonons optiques est très faible.

C) MOLECULE EXCITONIQUE :

Une particule, qui comme l'exciton a la propriété de se mouvoir dans le cristal, est la molécule excitonique. Elle consiste en 2 électrons et 2 trous liés par attraction de coulomb (c'est l'analogue de la molécule de positronium ; 2 électrons et 2 positrons liés). Cette particule a été prédite pour les solides par Lampert[36].

L'énergie de dissociation de la molécule en fonction du rapport des masses électrons-trous n'a pas encore été calculée. Elle doit faire intervenir 2 trous et 2 électrons dont le rapport des masses est quelconque et des constantes diélectriques corrigées selon la théorie de Haken[14].

On peut estimer cependant,la valeur de l'énergie de liaison E de la molécule dans 2 cas limites :

1. $m_e = m_t$: Les valeurs de masse des électrons et des trous qui constituent la molécule sont très voisines. On peut écrire, par analogie avec le positronium et la molécule de positronium :

$$E = \frac{E_1}{E_2} \; E_{exc} = 0{,}02 \; E_{exc}$$

où E_1 est l'énergie de dissociation de la molécule de positronium = 0,135 eV (valeur calculée)[37]

E_2 est l'énergie de dissociation du positronium = 6,8 eV (valeur calculée)[38].

2. $m_t >> m_e$: La masse des trous est beaucoup plus grande que la masse des électrons. On peut écrire, par analogie avec l'atome et la molécule d'hydrogène :

$$E = \frac{W_{H_2}}{W_H} = 0,3\ E_{exc}$$

E est l'énergie de liaison de la molécule,
E_{exc} est l'énergie de liaison de l'exciton,
W_{H_2} est l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène,
W_H est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.
(Voir par exemple[39] page 353).

Ce calcul est naturellement très grossier, il admet en plus que la constante diélectrique intervenant dans les deux énergies de liaison, est la même, ce qui peut être inexact (correction de Haken[14].)

Il est également possible de faire l'analogie entre l'énergie de liaison d'une molécule excitonique et celle d'un complexe donneur neutre-exciton. Cette énergie a été calculée par Munschy[47], en particulier dans le cas où $\frac{m_e}{m_t}$ est petit. On en déduit des valeurs de E qui varient fortement selon la constante diélectrique que l'on fait intervenir.

La molécule excitonique ne pourra être mise en évidence que pour de fortes intensités d'excitation. La probabilité de formation de molécules excitoniques dépend en effet du nombre d'excitons créés et de leur concentration.

Si la destruction de la molécule excitonique se fait par émission d'un photon, l'intensité de la lumière

suit la loi :

$$I \propto I_o^2$$

où I_o est l'intensité de la lumière excitatrice,
I est l'intensité de la lumière émise.

Haynes[40] interprète une raie de luminescence observée dans le Silicium à très basse température comme étant due à la décomposition d'une molécule excitonique : un électron et un trou se recombinent en émettant un photon et un phonon ; l'électron et le trou restants sont éjectés dans la bande de conduction et de valence respectivement.
L'énergie du photon émis est alors :

$$\hbar\omega = E_g - 2E_{exc} - E - h\nu + T_1 + T_2$$

E_g est l'énergie de la bande interdite,
E_{exc} est l'énergie de liaison de l'exciton,
E est l'énergie de liaison de la molécule excitonique,
T_1 est l'énergie cinétique de la molécule excitonique,
T_2 est l'énergie cinétique de l'électron et du trou,
$h\nu$ est l'énergie du phonon émis.

La valeur expérimentale obtenue par Haynes ($E \leq 2$ meV) est à comparer avec l'estimation $E \simeq 0{,}2$ meV basée sur l'analogie avec le positronium et la molécule de positronium.

Dans CuCl, le rapport des masses $\frac{m_e}{m_t}$ est de l'ordre de 0,02[73][74].

L'analogie avec l'atome et la molécule d'hydrogène doit alors permettre d'obtenir un ordre de grandeur pour E.

On en déduit une valeur limite supérieure E < 62 meV soit 500 cm^{-1}.

Une comparaison avec le complexe exciton-donneur neutre donne une valeur de E pour CuCl comprise entre 200 et 450 cm^{-1} selon la valeur de la constante diélectrique que l'on fait intervenir et pour le rapport de masses précité.

D) EXCITONS PIEGES[41 à 48]

La recombinaison radiative d'excitons liés à des défauts cristallins donne lieu à des raies de luminescence qui sont très importantes à très basse température. Les défauts du cristal agissent en effet comme des centres de recombinaison. Ils peuvent être dus à des impuretés substitutionnelles, des vacances, des atomes en position interstitielle, etc...

Les règles de conservation pour la recombinaison d'excitons précédemment décrites, ne sont plus valables, car l'exciton ne possède plus de degré de liberté de translation. La recombinaison d'excitons piégés donne lieu à des raies fines, dont la largeur n'augmente pas ou peu avec la température[36]. La position de la raie d'émission est située vers les faibles énergies par rapport à la raie de l'exciton libre, à cause de l'énergie de liaison de l'exciton au centre. L'intensité de la raie peut varier selon les échantillons étudiés, car elle dépend de la concentration des impuretés. La même raie peut être observée en absorption. Elle correspond à la création d'un exciton lié à un centre. Le coefficient d'absorption est toutefois beaucoup moins grand que pour l'exciton libre, sa mesure nécessite des échantillons épais. L'influence des centres diminue lorsque la température augmente et disparaît lorsque l'énergie thermique kT est supérieure

à l'énergie de dissociation du complexe. Les excitons piégés peuvent également se recombiner avec l'émission simultanée de phonons.

On distingue les excitons liés à des centres neutres ou ionisés :

Exciton lié à un donneur (accepteur) neutre :

Un donneur (accepteur) est constitué par un défaut qui possède une charge positive (négative), par rapport à la structure parfaite du réseau (par exemple une impureté avec un électron de valence de moins que l'atome auquel elle se substitue, une vacance d'anion, etc...). Il est neutre lorsqu'il a capté un électron (trou). Il est commode d'exprimer la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton à un donneur (accepteur) neutre en fonction du rapport de masse de l'électron et du trou. L'allure de la courbe représentant l'énergie en fonction de ce paramètre, a été donnée par Hopfield[44]. Un calcul de Munschy[47] a permis de confirmer cette courbe.

Pour les composés 2-6 (comme CdS), l'énergie de liaison de l'exciton au centre neutre E_l est 10% environ de l'énergie d'ionisation E_d du centre neutre (règle de Haynes)[42]. Dans le cas de CuCl, Nikitine et al.[48] ont montré que le rapport $\frac{E_l}{E_d}$ est de 15% environ.

Exciton lié à un donneur (accepteur) ionisé :

L'énergie de liaison d'un exciton à un centre donneur (accepteur) ionisé a été récemment calculé pour les différents rapports de masse effective électron-trou[46]. Le complexe n'est pas stable lorsque la valeur du rapport des masses $\frac{m_t}{m_e}$ est inférieur à 3.

Un tel complexe peut donner lieu en principe à deux

types de recombinaison différents :

1. recombinaison de l'exciton :

Dans ce cas, l'énergie du photon émis sera égale à l'énergie de l'exciton libre à $\vec{k} = 0$ moins l'énergie de liaison exciton-donneur ionisé. La raie sera fine.

2. recombinaison du trou avec un électron libre (dans le cas d'un donneur ionisé), recombinaison de l'électron lié avec un trou libre (dans le cas d'un accepteur ionisé).

Dans ce cas, l'énergie du photon émis sera égale à l'énergie de liaison du donneur neutre E_d moins l'énergie de liaison du trou au donneur neutre (un exciton lié à un donneur ionisé est en effet équivalent à un trou lié à un donneur neutre).

L'énergie de liaison trou-donneur neutre E_t peut être évaluée grossièrement à la limite $\frac{m_t}{m_e} \to \infty$ en analogie avec l'ion-molécule H_{2+} .

L'énergie de dissociation de H_{2+} à partir du niveau de vibration fondamental est de 2,64 eV (voir par exemple[39] page 337).

On a alors :

$$E_t = \frac{W_{H_{2+}}}{W_H} \times E_d \simeq 0{,}2\ E_d$$

La limite inférieure de E_t est zéro pour :

$$\frac{m_t}{m_e} \simeq 3 \quad (46)$$

Une recombinaison du trou lié avec un électron libre donnera une raie large, par suite de l'énergie cinétique de l'électron.

Expérimentalement, on observe la recombinaison de l'exciton lié.

L'énergie de liaison du trou au centre neutre

détermine toutefois l'énergie thermique de dissociation du complexe.

Pour CdS, la valeur calculée [46] de l'énergie de liaison de l'exciton donne :

$$E_l = 0{,}18\ E_d$$

E_d est l'énergie de liaison du donneur neutre (25,5 meV, soit 205 cm^{-1}).

La valeur expérimentale est :

$$E_l = 0{,}12\ E_d$$

L'énergie de dissociation du complexe est 0,03 E_d, soit : $7{,}6 \times 10^{-4}$ eV. ($kT = 8 \times 10^{-4}$ eV pour T = 10°K).

On voit ainsi, qu'un complexe exciton-centre ionisé ne peut exister qu'aux très basses températures.

Pour CuCl, une extrapolation de la courbe calculée [46] donne une énergie de liaison exciton-centre ionisé de 150 cm^{-1} environ (18,6 meV).

Signalons la possibilité de niveaux de vibration de tels complexes, en analogie avec H_{2+} .

Le rapport $\frac{m_e}{m_t}$ indiqué par Gutsche et Lange est choisi de préférence à celui donné par Thomas et Hopfield car il est plus proche des valeurs mesurées par résonance cyclotronique ($\frac{m_e}{m_t} \simeq 0{,}20$) [46].

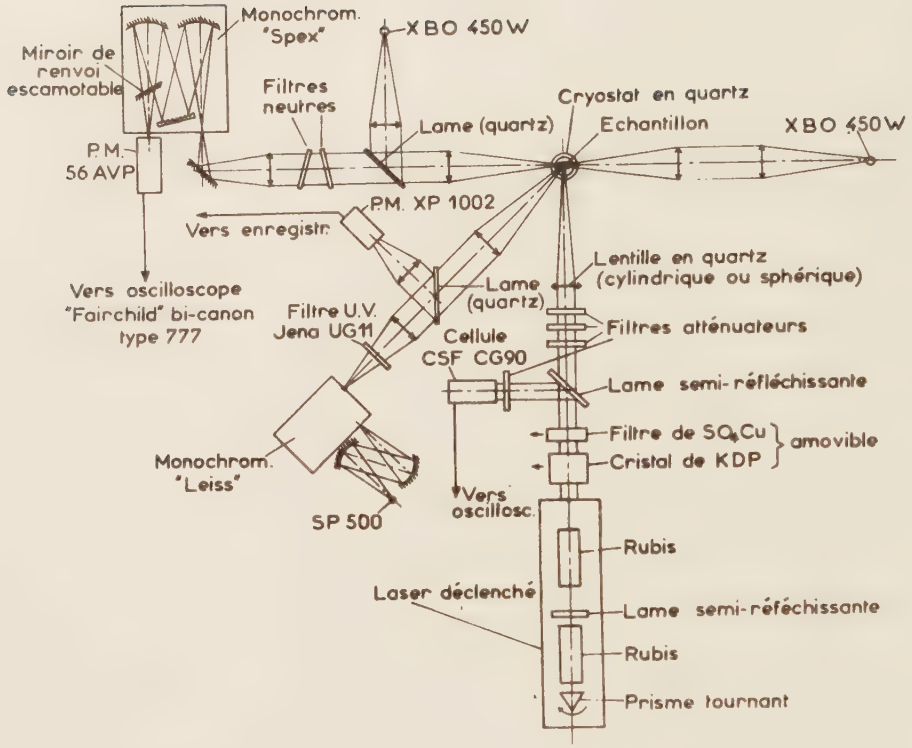

Fig. 2

Montage expérimental - Représentation schématique.

CHAPITRE III

MONTAGE EXPERIMENTAL

Nous nous sommes proposés de mettre en évidence le processus d'absorption simultanée de deux photons en étudiant la relaxation consécutive de cristaux sous forme de luminescence au voisinage de l'absorption fondamentale. Il est intéressant de pouvoir comparer cette luminescence à celle provoquée par excitation par une très forte densité de photons d'énergie supérieure à la bande interdite.

Comme il peut y avoir des variations dans les spectres d'émission de différents échantillons de même nature, il est important de pouvoir mesurer également les spectres de luminescence, d'absorption ou de réflexion classiques.

Le montage expérimental que nous avons réalisé permet l'étude de la luminescence de cristaux à très basses températures excitée par des sources laser et des sources conventionnelles. La possibilité d'utiliser le même appareil dispersif, soit comme spectrographe, soit comme monochromateur, permet une étude de la distribution spectrale de l'émission et une étude dynamique de la recombinaison. Il est également possible de mesurer la variation de l'intensité d'émission de différentes raies en fonction de l'intensité d'excitation, dans un grand domaine de variation d'intensité.

DESCRIPTION DU MONTAGE

Le montage est représenté schématiquement sur la figure 2.

L'échantillon est refroidi dans un cryostat par contact avec le liquide. Une partie soigneusement délimitée de l'échantillon est éclairée successivement par :

- la lumière ultraviolette continue fournie par une lampe conventionnelle,

- la lumière ultraviolette intense fournie par un laser,

- la lumière rouge intense fournie par un laser.

L'image de la partie éclairée de l'échantillon est formée sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Un miroir de renvoi à l'intérieur de celui-ci permet de l'utiliser comme spectrographe.

La luminescence de l'échantillon peut être ainsi détectée, soit spectrophotographiquement, soit à l'aide d'un photomultiplicateur placé à la fente de sortie du monochromateur, ceci pour une même plage d'un échantillon.

Les mesures de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation sont faites en utilisant des jeux de filtres placés entre la source excitatrice et l'échantillon d'une part, entre l'échantillon et la fente d'entrée du monochromateur d'autre part.

Le même échantillon peut être également étudié en transmission ou en réflexion classique.

Nous allons décrire successivement les différentes parties du montage.

III.1. Réglage optique.

Comme le laser à rubis fonctionne par intermittence, il est nécessaire d'utiliser une source lumineuse continue qui simule la source laser à rubis pour effectuer les réglages optiques. Nous utilisons pour cela un laser à gaz, dont la lumière traverse le laser à rubis selon son axe optique.

III.2. Cryostat.

Le cryostat est en verre. Sa partie inférieure, la queue du cryostat, est cylindrique. Ceci présente l'avantage

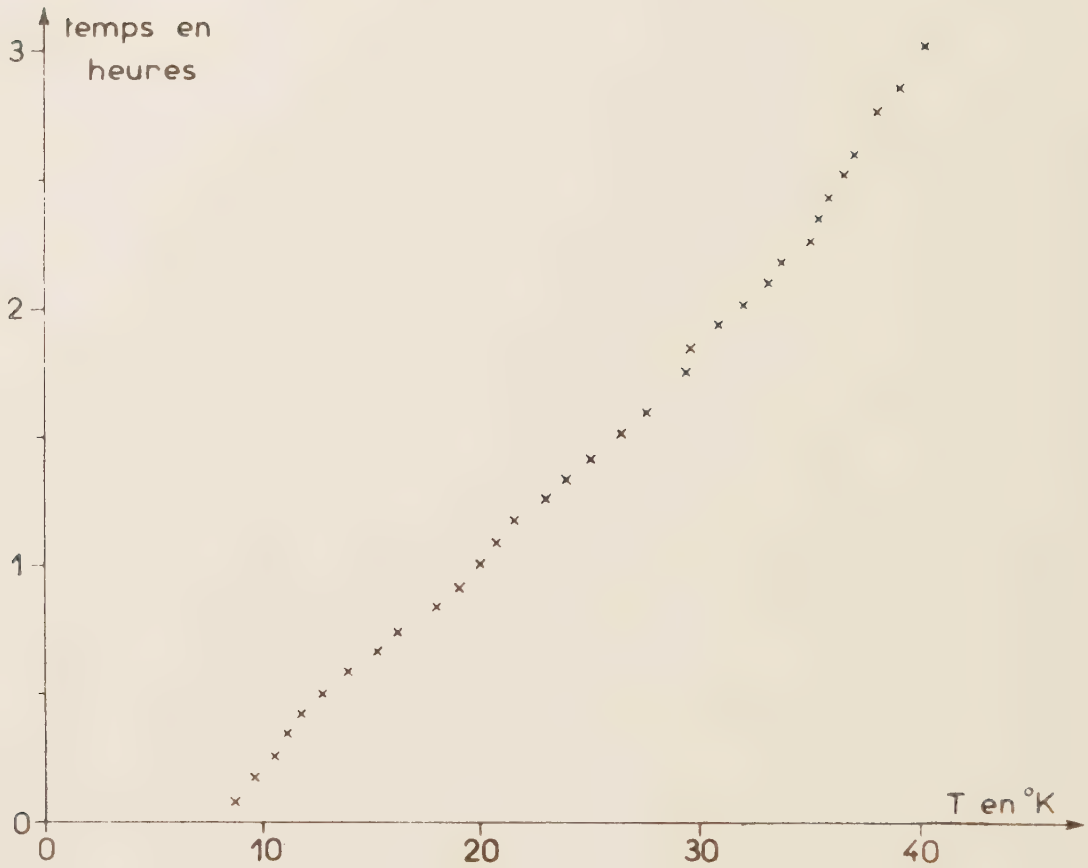

Fig. 3

Courbe de remontée de la température à l'intérieur du cryostat utilisé, en fonction du temps.

d'offrir un angle d'ouverture de 360° ; son désavantage est de déformer l'image de l'échantillon projetée sur la fente d'entrée du monochromateur.

La queue du cryostat est en silice fondue, transparente à la lumière ultraviolette.

Lors d'une expérience à température fixe, le vase interne est rempli du liquide réfrigérant. L'échantillon est alors directement en contact avec le liquide. Une pompe est reliée au vase interne, ce qui permet de réduire la température du liquide.

Le vase externe est rempli d'azote afin de réduire l'évaporation de l'hélium liquide.

Lors d'expérience en fonction de la température, le vase interne est d'abord refroidi à la température de l'hélium liquide, puis le vide est fait dans le cryostat interne. La remontée de la température au niveau de l'échantillon est alors très lente (figure 3), de l'ordre de 2°K par minute. Un thermocouple or, dopé au fer-chromel (Johnson Matthey, dont la sensibilité est S = 12µV/degré, à 10°K), appliqué sur l'échantillon permet la mesure de la température.

III.3. Sources lumineuses d'excitation.

a) Source lumineuse conventionnelle :

Elle est fournie par une lampe à mercure à haute pression (SP 500 Philips) refroidie par circulation d'eau. La lumière est filtrée par un monochromateur à prisme Leiss, suivi d'un filtre Iena UG 11 ayant une bande de transparence dans l'ultraviolet (ceci afin d'éviter toute lumière parasite résiduelle).

Une lentille sphérique en silice fondue focalise le faisceau sur l'échantillon. Une glace placée dans le

faisceau réfléchit une partie de la lumière sur un photo-multiplicateur SP 1002 afin de détecter toute variation de l'intensité lumineuse.

L'énergie des photons est de 3,8 $\pm$ 0,1 eV.

L'intensité de la lumière excitatrice peut être variée à l'aide d'un jeu de filtres neutres préparés par sublimation d'une quantité connue d'acier inox sur une plaque de verre.

b) Source lumineuse laser rouge.

Le laser a été réalisé au Centre de Recherches de la C.G.E. C'est un laser à rubis, déclenché par prisme tournant.

Ses caractéristiques sont :

- puissance crête maximale 50-100 MW (non focalisé)
- longueur d'onde émise : 6943 Å
- durée de l'impulsion : 30 nanosecondes.

Pour connaître l'énergie contenue dans un éclair laser on utilise une thermopile balistique TRG 101 étalonnée (sensibilité : 242 μV/joule) placée dans le faisceau. La tension intégrée induite est mesurée à l'aide d'un micro-voltmètre.

Pour connaître la durée d'un éclair laser, donc sa puissance crête, on projète une partie du faisceau laser à l'aide d'une lame de quartz, sur une cellule photoélectrique.

La cellule choisie est du type CSF - F 9096. Cette cellule possède l'avantage d'un temps de montée extrêmement court (inférieur à 2 nanosecondes) et d'un courant de crête admissible extrêmement élevé (supérieur à 2 ampères).

Le signal provoqué par l'éclair laser est détecté par un oscilloscope Fairschild bi-cannon, type 777 (bande

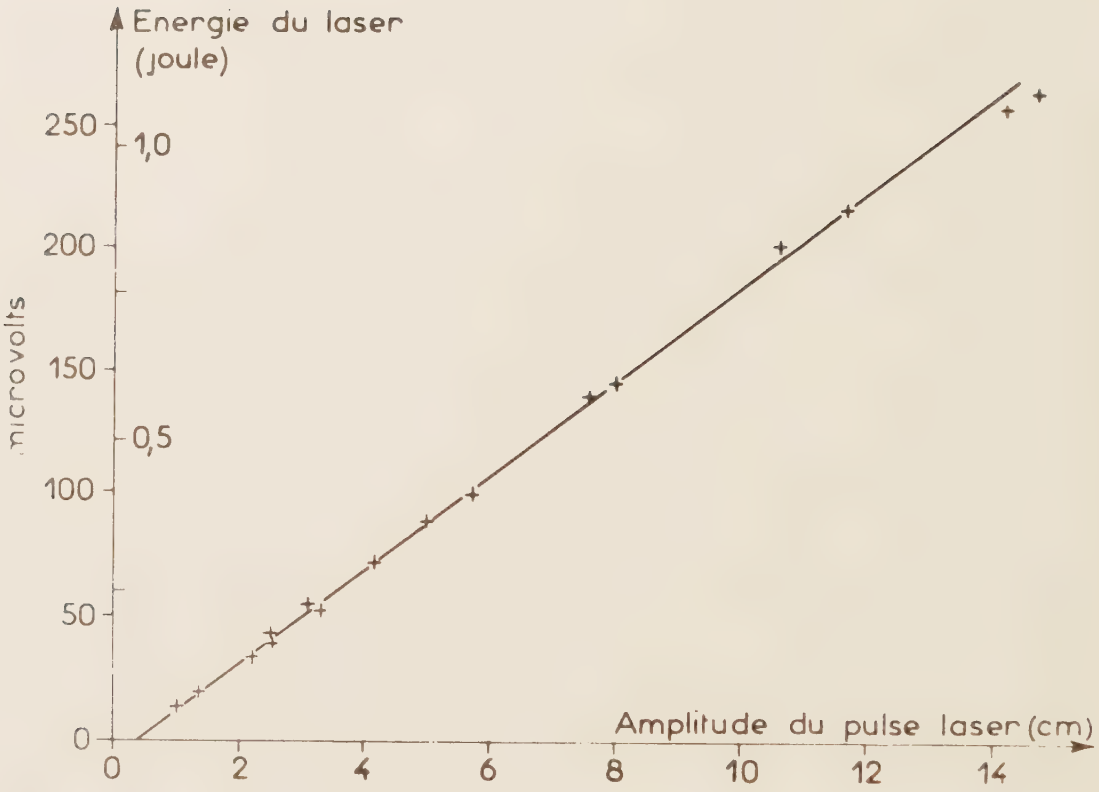

Fig. 4

Courbe d'étalonnage de l'énergie émise par le laser.

passante 100 Mhz) équipé de deux tiroirs Y du type 7608 (bande passante 50 Mhz, temps de montée : 7,5 nanosecondes).

Le pulse décrit sur le cadran de l'oscilloscope est photographié à l'aide d'une caméra Ribet Desjardin munie d'un film polaroïd extrêmement rapide (10.000 ASA).

La hauteur du pulse est étalonnée en fonction de l'énergie de l'éclair , mesurée simultanément avec la thermopile (voir fig. 4). En cours d'expérience on peut ensuite connaître l'énergie et la puissance de chaque éclair en mesurant chaque fois la hauteur du signal de la cellule.

L'atténuation du faisceau laser se fait soit à l'aide de cuves à faces parallèles soigneusement sélectionnées (fournisseur : Hellma) et remplies de différentes concentrations de sulfate de cuivre dilué dans l'eau, soit à l'aide d'une cuve à faces parallèles d'écartement variable contenant une solution de sulfate de cuivre. Ceci permet une variation de l'intensité laser dans un rapport supérieur à 10^4.

Nous avons préféré la solution de filtres liquides à celle de filtres solides car ces derniers peuvent subir, à la longue, des modifications des caractéristiques de transmission.

Le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille cylindrique en silice fondue (f = 30 cm).

c) Lumière laser U.V.

(puissance maximale ≃ 1 MW non focalisé,
largeur de pulse ≃ 15 nanosecondes).

La source ultraviolette est fournie par le même laser à rubis, suivi d'un cristal de KDP ($KH_2 PO_4$).

Les cristaux de KDP, convenablement orientés, ont la propriété de convertir une partie appréciable de la lumière incidente en sa double harmonique.

Le facteur de conversion, qui dépend de la qualité du faisceau incident (nombre de modes du faisceau laser, divergence), est d'environ 1 % dans notre montage.

Une solution saturée de SO_4Cu placée après le cristal de KDP élimine par absorption toute lumière rouge, tout en étant transparente pour la lumière ultraviolette.

Une partie du faisceau est réfléchie sur une glace transparente et tombe sur une cellule photoélectrique (CSF 9096) précédemment décrite.

L'atténuation du faisceau laser U.V. se fait à l'aide de cuves à faces parallèles Hellma remplies de solutions de $K_2 CrO_4$ à diverses concentrations.

Le faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille cylindrique en silice fondue (f = 30 cm) sur l'échantillon.

III.4. Détection de la luminescence.

On a utilisé un monochromateur Spex 1700 à montage Czerny-Turner. Il est équipé d'un réseau à 1200 traits/mm blazé à 5000 Å. Il a une grande luminosité (ouverture = f/6.8) et une dispersion linéaire de 10 Å/mm dans le premier ordre. Un système de défilement des longueurs d'onde à vitesse constante permet la détection spectrophotométrique des spectres. Nous l'avons modifié en installant un miroir escamotable, de façon à pouvoir l'utiliser comme spectrographe.

La détection de la luminescence se fait, soit par plaques Superfulgur ou Polaroïd (3000 ASA), soit par un photomultiplicateur placé sur la fente de sortie du monochromateur.

Le photomultiplicateur de détection est un 56 AVP rapide (couche S_1, temps de montée = 3 nanosecondes, 14 dynodes) à faible bruit.

Un système de refroidissement du photomultiplicateur permet de diminuer le bruit d'un facteur 10.

La résistance de charge est de 50 Ω pour la détection de pulses rapides, de 10 KΩ ou de 100 KΩ pour la détection en régime continu.

Le signal est transmis à l'entrée d'un oscilloscope (Fairshild) pour les mesures de pulses rapides, vers un enregistreur Sergovor (S_{max} = 10 mV/cm) pour les mesures en régime continu.

III.5. Montage d'absorption et de réflexion classique.

Un montage d'absorption et de réflexion classique a été également prévu. Il permet d'étudier des échantillons soit en transmission, soit en réflexion sous incidence normale, grâce à deux lampes au xénon à haute pression (XBO 450 W). La disposition des deux sources lumineuses est indiquée sur la figure 2.

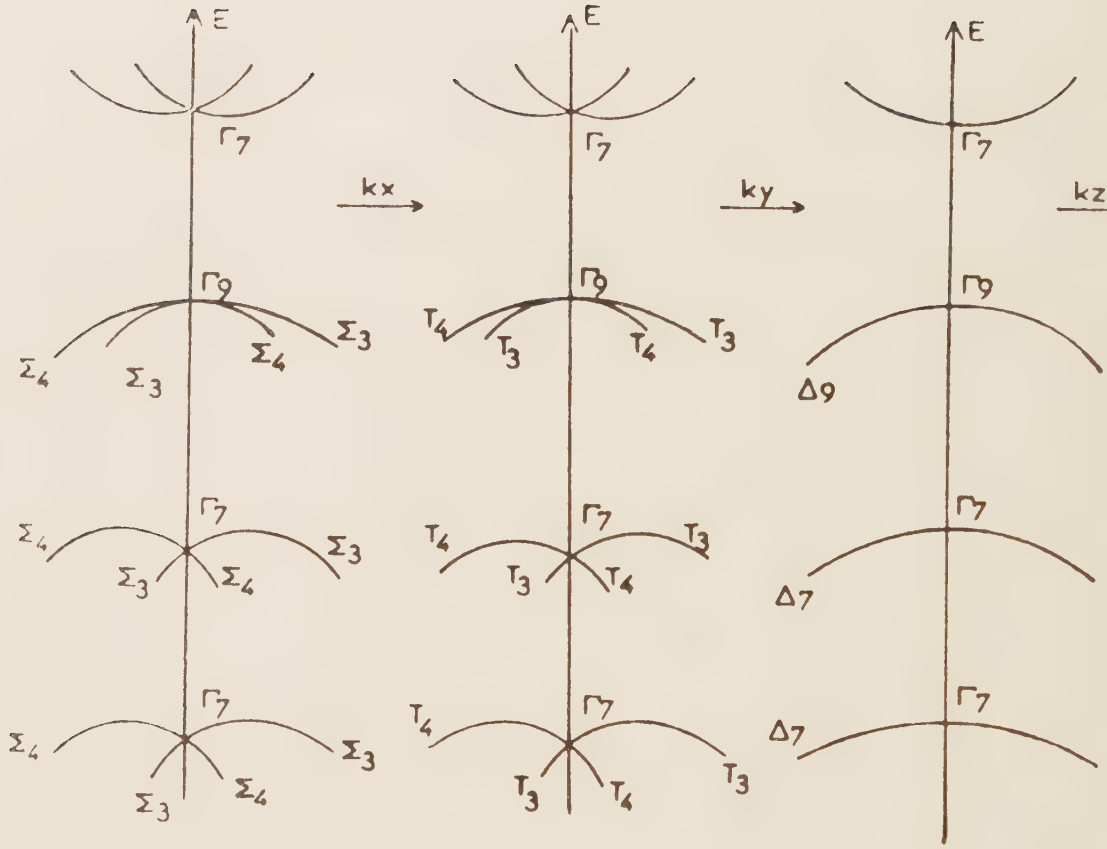

Fig. 5

Structure de bande au centre de la zone de Brillouin dans CdS
(d'après Balkanski)

CHAPITRE IV

LE SULFURE DE CADMIUM

A) INTRODUCTION

Le sulfure de cadmium a été beaucoup étudié. Il cristallise sous forme hexagonale (wurzite) (α-CdS) ou sous forme cubique (blende) (β-CdS). Cette dernière variété se transforme en α-CdS au-dessus de 900°.

Nous étudions ici α-CdS. Le schéma de bandes de CdS au voisinage de la zone de Brillouin a été calculé par Balkanski et Descloisaux [49]. La figure 5 représente cette structure de bande à $\vec{k} = 0$.

La bande de conduction est de type S (niveau 5S du cadmium). Elle est de symétrie Γ_7.

Les bandes de valence sont de type P (niveau 3P du soufre). Sous l'action du couplage spin-orbite et du champ cristallin, les bandes de valence se séparent en trois bandes distinctes : les deux bandes inférieures appartiennent à la représentation irréductible Γ_7 (bandes B et C), la bande supérieure à Γ_9 (bande A).

Les spectres d'absorption et de réflexion ont été étudiés par plusieurs auteurs [43][50-55]. Trois séries de raies sont observées qui correspondent à des transitions de chacune des bandes de valence vers la bande de conduction (séries A, B, C). En particulier, pour la série A quatre raies sont observées en absorption, qui obéissent bien à une relation hydrogénoïde :

$$E_n = E_g - R_{exc} \frac{1}{n^2}$$

où E_g = 2,582 eV est l'énergie de la bande interdite,
R_{exc} = 0,028 eV est l'énergie d'ionisation de l'exciton,
n = 1, 2 ... est un nombre entier.

La série A est permise optiquement pour une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique c du cristal. Les séries B et C sont permises pour les deux directions de polarisation de la lumière parallèle et perpendiculaire à l'axe optique du cristal.

Ceci peut être expliqué par la théorie des groupes : une transition est en effet permise si la symétrie de l'opérateur du moment dipolaire est contenue dans la symétrie de l'exciton.

La symétrie de l'exciton A à $\vec{k} = 0$ est :

$$\Gamma_1 \times \Gamma_8 \times \Gamma_7 = \Gamma_5 + \Gamma_6$$

La symétrie de l'exciton B et C est :

$$\Gamma_1 \times \Gamma_9 \times \Gamma_7 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$$

La représentation Γ_5 est associée à une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique c. La représentation Γ_1 à une lumière polarisée parallèlement à c. Ainsi, la raie A ne peut être observée que pour $\vec{E} \perp c$, alors que les séries B et C peuvent être observées pour les deux modes de polarisation de la lumière.

La masse effective de l'électron et du trou a été mesurée par résonance cyclotronique [56].

$$m_e = 0{,}17\ m_o$$
$$m_t = 0{,}81\ m_o$$

La masse effective réduite de l'exciton est alors :

$$\mu = \frac{m_e\, m_t}{m_e + m_t} = 0{,}14\ m_o$$

Le rayon de l'exciton peut alors être déduit :

$$r_{exc} = r_H \frac{\varepsilon m_o}{\mu_{exc}} = 29\ \text{Å}$$

pour l'état n = 1.

Nous allons décrire le spectre d'émission classique de CdS qui est bien interprété. Nous comparerons ce spectre à celui obtenu par excitation avec un laser ultraviolet. Nous exposerons ensuite le spectre d'émission obtenu par un processus d'absorption simultanée de deux photons.

B) LUMINESCENCE DE CdS EXCITEE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST SUPERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE (43), (55), (57-62).

L'émission de CdS à basse température au voisinage du gap consiste en une série de bandes larges et équidistantes situées dans la partie verte du spectre (green edge emission), séparées par l'énergie du phonon optique et sur des échantillons d'une très bonne qualité, de raies situées au voisinage des raies excitoniques, dans la région bleue du spectre.

C'est essentiellement cette dernière émission qui nous intéresse.

Le tableau I récapitule la position des raies observées par plusieurs auteurs à 4,2°K.

Les figures 6a, 7a montrent un spectre typique à 4,2°K et 77°K, pour les deux directions de polarisation du champ électrique de la lumière émise, mesuré sur l'un de nos échantillons.

Les raies A^* et B correspondent à la recombinaison directe d'excitons libres (n = 1) relatifs aux bandes de valence A (Γ_9) et B (Γ_7) respectivement.

Les raies J_i^* sont des recombinaisons d'excitons piégés. Elles apparaissent sur tous les échantillons et sont donc très probablement dues à des défauts stoechiométriques.

Les raies J_1, J_2 ont été identifiées par leur comportement magnétique comme étant des excitons liés à des accepteurs et à des donneurs neutres.

---

* Nous nous sommes efforcés de reprendre la même dénomination de raies que celle introduite dans les travaux antérieurs. Ceci empêche une classification uniforme des raies pour les différentes substances que nous avons étudiées.

TABLEAU I

\+ D'après Thomas

* D'après Rass

o Ces raies ont été étudiées par Gross et al.

(1) relatif à la bande de valence B.

LUMINESCENCE DE CdS A 4,2°K EXCITEE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS ($\hbar\omega_{phot} > E_g$) EN CM^{-1}

THOMAS	RASS	IBUKI	MYSYROWICZ	NATURE DE LA RAIE
	20 781 20 760			A_2 exciton libre (n=2) relatif à la bande de valence $A(\Gamma_9)$
	20 725			B_1 exciton libre (n=1) relatif à la bande de valence $B(\Gamma_7)$
	20 695 20 682			J_{3B} (1)
	20 653			J_{2B} (1)
20 597	20 597	20 606	20 603	A_1 ($\perp$) exciton libre (n=1)
20 589	20 589	20 592	20 607	A_1 (//) exciton libre (n=1)
20 568	20 568	20 571	20 563	J_3 exciton lié à un donneur ionisé.
20 559	20 559	20 557		J_{1B} (1)
20 546	20 534	20 547		J_2 exciton lié à un donneur neutre
		20 538		J_5
	20 509			A_4 - LO
	20 483			A_3 - LO
20 454	20 454	20 454	20 454	J_1 exciton lié à un accepteur neutre
	20 412			B_1 - LO
	20 383			J_{3B} - LO
	20 358		20 352	J_{2B} - LO
20 288	20 292	20 304	20 290	A_1 - LO°
	20 271			J_3 - LO
20 243	20 243	20 239	20 230	J_2 - LO
			20 208	A_4 - 2 LO (?)
20 178	20 173		20 175	J_1 - TO^{+} (A_4-2 LO^{*})
20 153	20 153		20 147	J_1 - LO
19 984	19 984		19 992	A_1 - 2 LO°

Une étude [60] de l'effet de bombardement du cristal par des particules α a conduit à l'interprétation suivante :

J_1 est produit par un atome de soufre en position interstitielle.

J_2 provient d'une lacune neutre de soufre.

J_3 est identifié par un champ magnétique et par son comportement sous l'influence de radiation infrarouge comme étant un exciton lié à un donneur ionisé.

Il est interprété par Rass [60] comme un ion Cd en position interstitielle.

Toutes ces raies apparaissent faiblement en absorption avec des échantillons épais.

La concentration de défauts correspondant à J_1 (exciton piégé) a été estimée par Thomas et Hopfield de la manière suivante :

$$f\,N = \frac{c^2 m}{e^2 \pi} \int_0^\infty K(\omega)\, d\omega$$

f est l'intensité d'oscillateur

N est le nombre d'oscillateur/cc

K est le coefficient d'absorption

$$\int K(\omega)\, d\omega \simeq \frac{\pi}{2} K_{max}\, \Delta\omega_{1/2}$$

Pour J_1 on a $K = 500\ cm^{-1}$

$\Delta\omega_{1/2} = 0{,}5\ cm^{-1}$

Pour f, les auteurs prennent la valeur :

$f = 2{,}6 \times 10^{-3}$ qui est l'intensité d'oscillateur de la raie d'exciton libre (A_1)

On en tire alors : $N = 1{,}7 \times 10^{17}$ centres/cc pour J_1.

Les raies situées vers les plus faibles énergies apparaissent uniquement en émission (pas d'absorption). Elles ont été interprétées comme étant la recombinaison d'excitons libres ou

piégés, avec émission simultanée de phonons optiques [60][62] (Hopfield, Rass).

En particulier, les raies A_1 - LO et A_2 - LO ont été étudiées par Gross [35] en fonction de la température. L'intensité relative d'émission et la variation de la largeur ont permis de conclure à une distribution maxwellienne des excitons selon l'énergie cinétique (thermalisation des excitons).

Le rapport d'intensité à 4,2°K entre J_1 et J_1 - LO est d'environ 100 à basse intensité d'excitation.

RAIES D'EMISSION DE CdS EN CM^{-1}

		E ⊥ A L'AXE C :			E // A L'AXE C :		
		I	II	III	I	II	III
4,2°K	A_1	20 603			20 607		
	J_3	20 563			20 563		
	J_2	20 541			20 543		
	J_1	20 454			20 456		
	J_2B-LO	20 352					
	A_1-LO	20 296	20 296	20 304		20 290	20 316
	J_3-LO		20 257			20 265	
	J_2-LO	20 230	20 228				
	A_4-2LO (?)	20 208	20 206			20 214	
	J_1-TO	20 175					
	J_1-LO	20 147	20 130		20 149	20 132	
	A_1-2LO					19 990 19 970	
77°K	B_1	20 650			20 637		
	A_1	20 525			20 533		
	J_2	20 467			20 467		
	A_1-LO	20 295			20 308		
	J_3-LO			20 186			20 186
	J_2-LO		20 120			20 145	
	A_1-2LO		20 032				
	J_1-LO		19 992			20 066	

I. Excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

II. Excitation par une forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

III. Excitation par une forte densité de photons ($\hbar\omega < E_g$)

TABLEAU II

C) LUMINESCENCE DE CdS EXCITEE PAR UNE GRANDE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST SUPERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Détection spectrophotographique

Les densitogrammes des spectres d'émission de CdS à 4,2°K et 77°K, excités par une très forte densité de photons, dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite, sont représentés sur les figures 6b, 7b ($\hbar\omega$=3.56eV).

La luminescence émise est extrêmement intense ; un seul éclair peut suffire à impressionner une plaque photographique.

Le spectre obtenu est différent de celui observé pour de faibles intensités d'excitation (figures 6a,7a). On remarque que les raies observées sont situées vers les faibles énergies par rapport aux raies excitoniques. La position des raies observées correspond bien à celle des raies de recombinaison d'excitons libres ou piégés, avec émission simultanée de phonons optiques longitudinaux (voir tableau II). Il est à noter que l'émission observée ainsi provient d'une même plage d'un échantillon dont le spectre d'émission excité par une faible intensité lumineuse a été préalablement enregistré.

2) Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation †

La variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation a été mesurée pour différentes raies à 77°K et 4,2°K (figures 8 à 11).

Raie d'émission d'exciton libre :

La dépendance de l'intensité d'émission de la raie A_1 (raie d'émission de l'exciton libre de la série A dans l'état n = 1) est représentée sur la figure 89. Cette raie a été mesurée pour une direction de polarisation de la lumière émise

† Cette étude a été faite avec A. Bivas et R. Lévy.

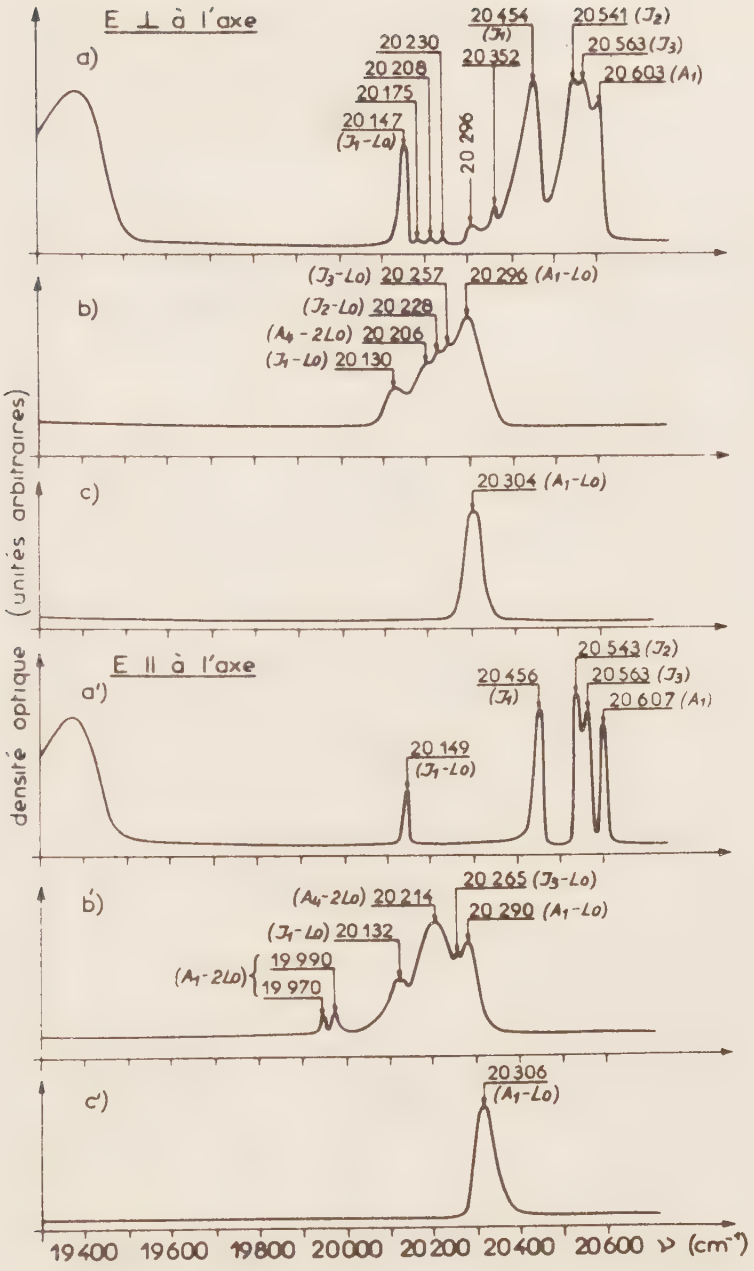

Figure 6

Spectre d'émission de CdS à 4,2°K enregistré par plaque photographique pour les deux directions de polarisation de la lumière émise.

a,a') excitation par une source lumineuse conventionnelle, ($\hbar\omega > E_g$).

b,b') excitation par une source lumineuse ultraviolette extrêmement intense, ($\hbar\omega > E_g$).

c,c') excitation par une source lumineuse rouge extrêmement intense, ($\hbar\omega < E_g$) ; (absorption simultanée de deux photons).

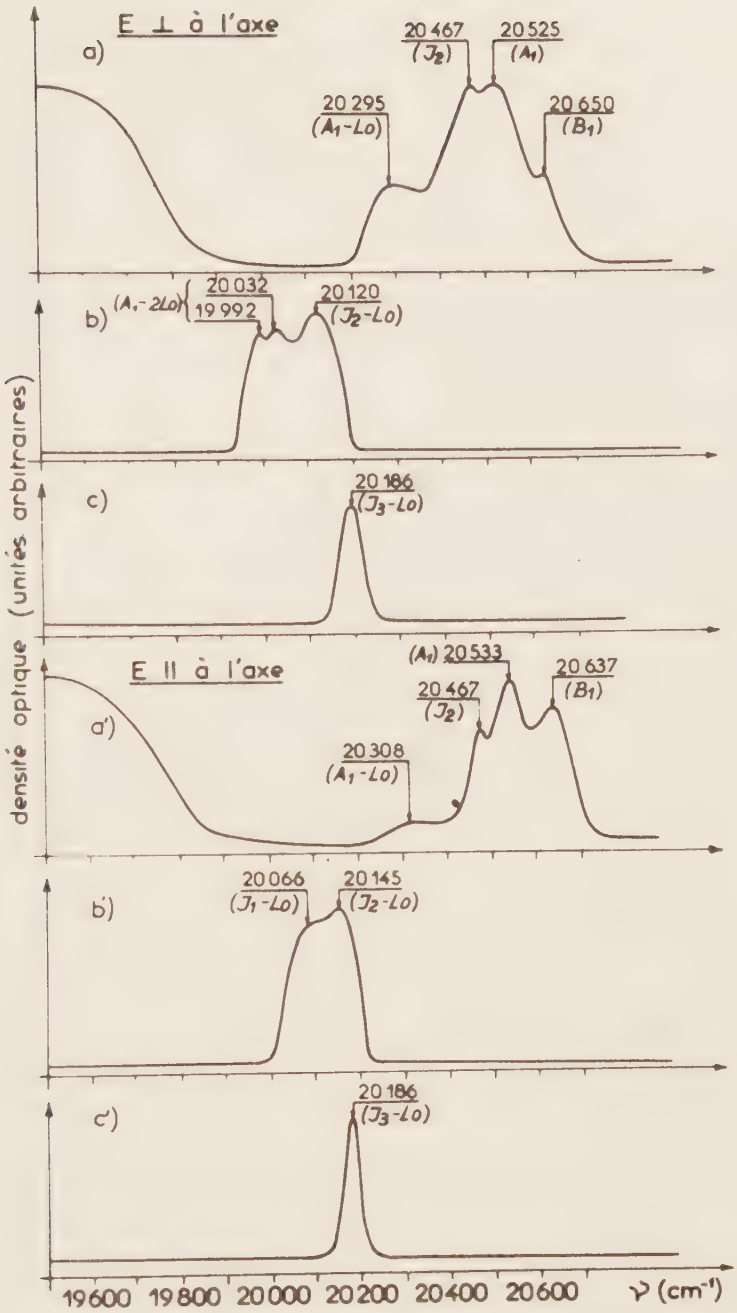

Figure 7

Spectre d'émission de CdS à 77°K enregistré par plaque photographique pour les deux directions de polarisation de la lumière émise.

a,a') excitation par une source lumineuse conventionnelle, ($\hbar\omega > E_g$).

b,b') excitation par une source lumineuse ultraviolette extrêmement intense, ($\hbar\omega > E_g$). Laser + KDP.

c,c') excitation par une source lumienuse rouge extrêmement intense ($\hbar\omega < E_g$) ; (absorption simultanée de deux photons.

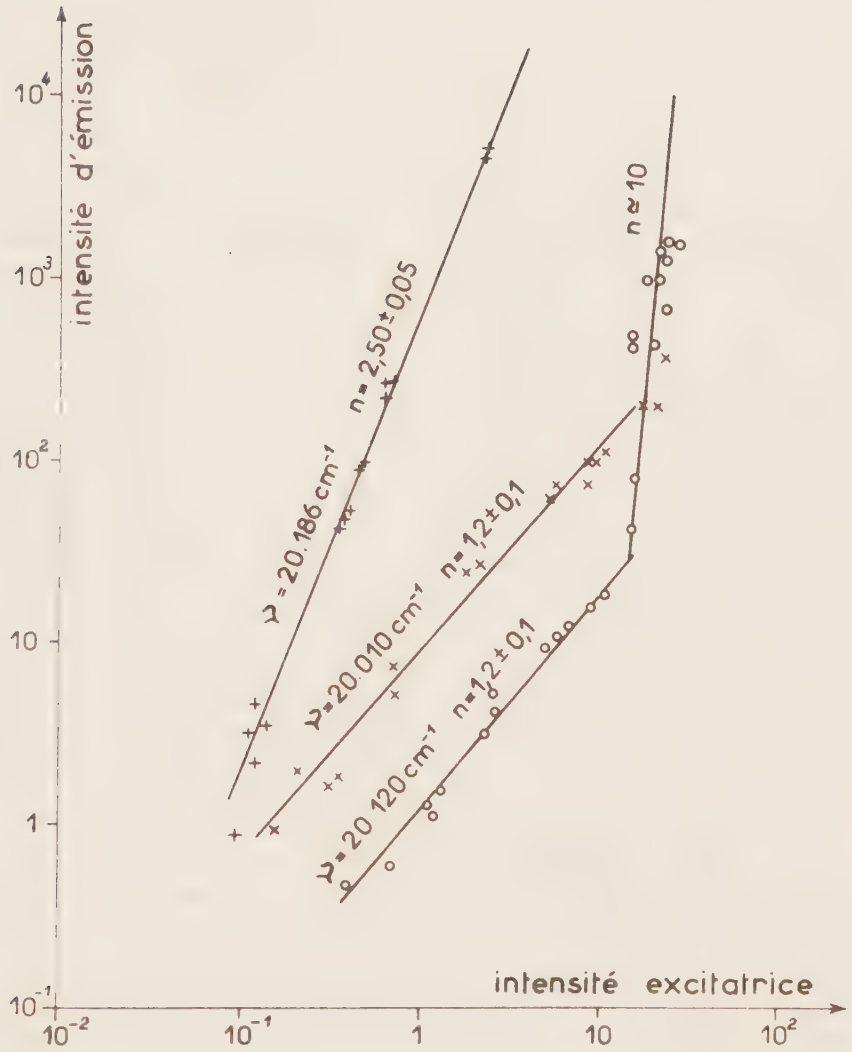

Figure 8

Variation de l'intensité d'émission de raies de CdS à 77°K, en fonction de l'intensité d'excitation.
Les raies 20120 cm^{-1} et 20010 cm^{-1} sont obtenues par excitation avec un laser ultraviolet ($\hbar\omega > E_g$).
La raie 20186 cm^{-1} est obtenue par excitation avec un laser rouge ($\hbar\omega < E_g$) ; (absorption simultanée de deux photons.)

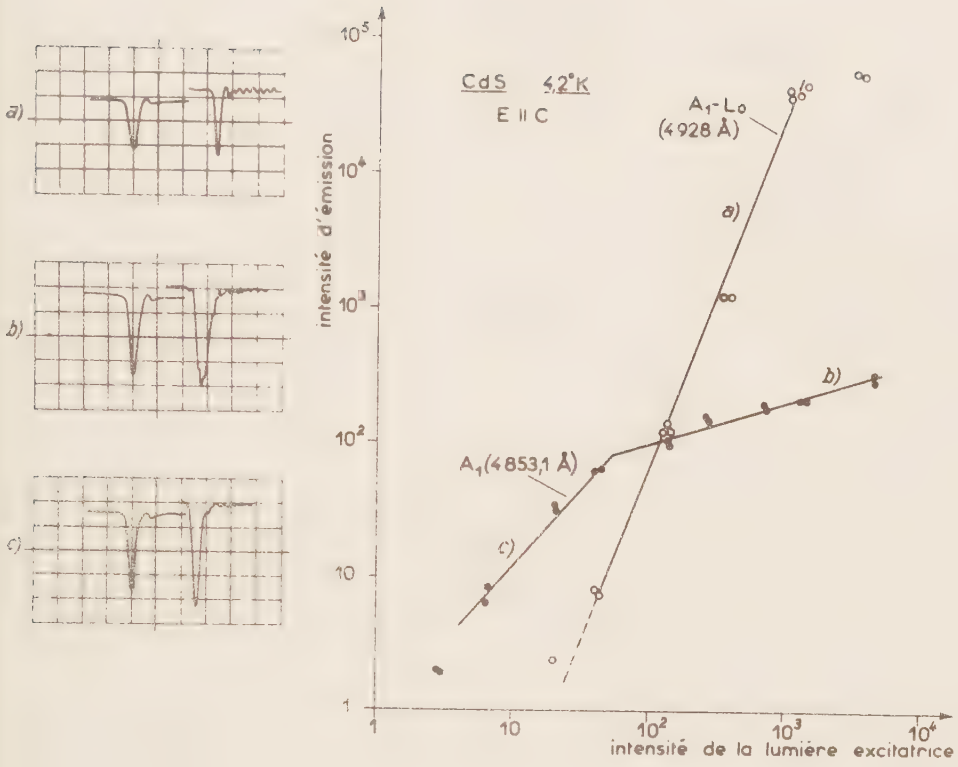

Figure 9

Variation de l'intensité de A_1 et A_1 - LO (E // C) dans CdS à 4,2°K en fonction de l'intensité d'excitation. La source excitatrice est un laser ultraviolet. La pente m prend les valeurs suivantes :

région a) $m \simeq 3$
b) $m \simeq 0,3$
c) $m \simeq 1$

Le signal du laser (gauche) et de la luminescence sont représentés pour les régions a), b), c).

(un carreau représente 50 nanosecondes).

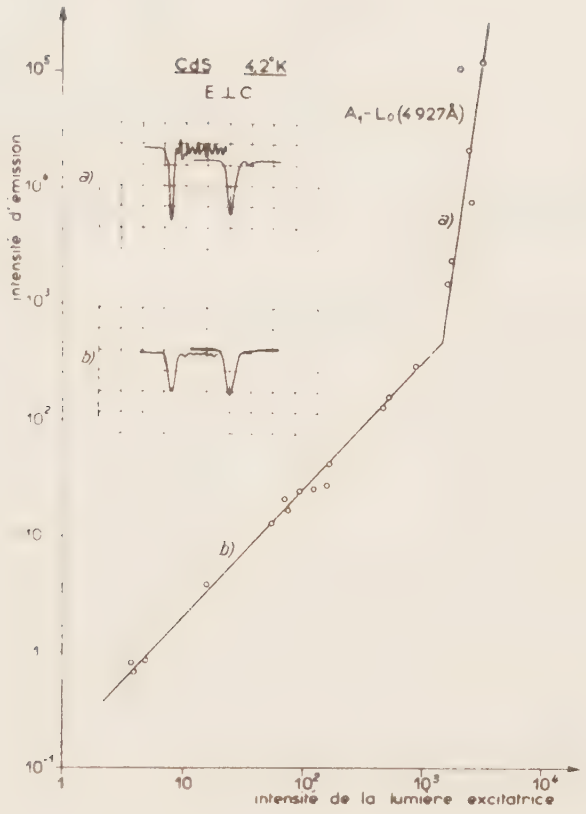

Figure 10

Variation de l'intensité de A_1 - LO à 4,2°K (E ⊥ C) en fonction de l'intensité d'excitation. La source excitatrice est un laser ultraviolet.
La pente m prend les valeurs suivantes :

région a) $m \simeq 8$

b) $m \simeq 1$

Le signal de luminescence (gauche) et du laser (droite) sont représentés pour les régions a) et b).
(un carreau représente 50 nanosecondes).

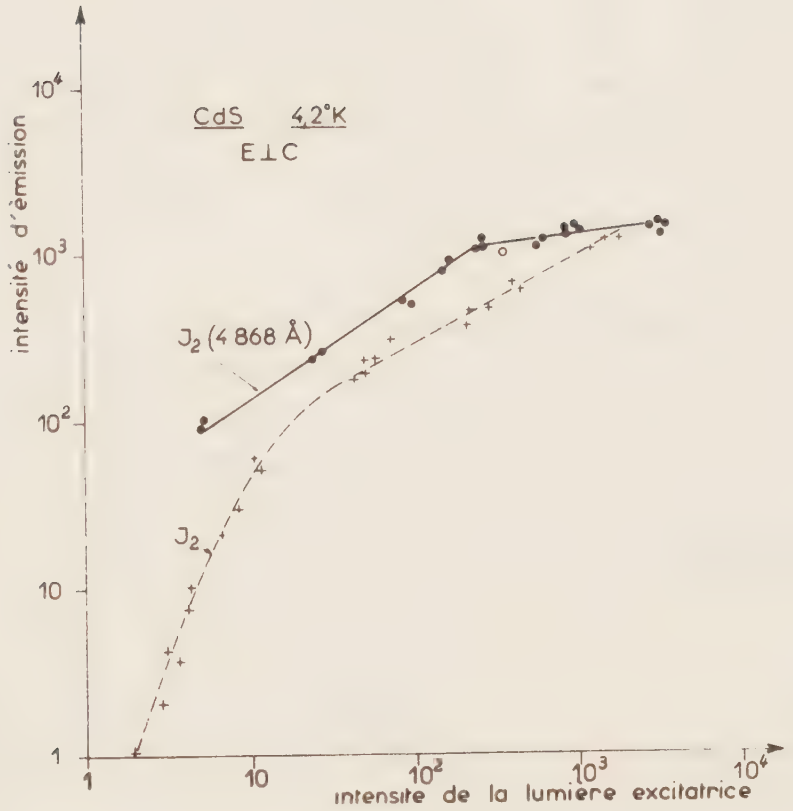

Figure 11

Variation de l'intensité d'émission de la raie J_2 dans CdS à 4,2°K en fonction de l'intensité d'excitation.
La source excitatrice est un laser ultraviolet.
La courbe en traits pleins est obtenue lorsque l'écart entre 2 éclairs successifs d'excitation est supérieur à 5 minutes.
La courbe en traits interrompus est obtenu pour un écart de 2 minutes.

parallèle à l'axe optique du cristal. En effet, dans cette direction de polarisation, la raie A_1 est mieux séparée de la raie J_3. On constate que A_1 suit d'abord une droite de pente m = 1 (sur une échelle double-logarithmique) puis, à partir d'un certain niveau d'excitation, la dépendance de A_1 devient sub-linéaire (la valeur de la pente est alors de l'ordre de 0,3) (figure 9).

Le comportement de l'intensité d'émission de la raie qui correspond à la recombinaison d'un exciton libre avec émission simultanée d'un phonon optique longitudinal (A_1 - LO) a été mesuré à 4,2°K (figure 10). La raie A_1 - LO suit d'abord une loi linéaire (portion de droite de pente m = 1, figure 10) puis devient fortement super-linéaire à partir d'un certain niveau d'excitation.

Raies d'émission d'excitons piégés

Nous avons également mesuré à 4,2°K, la variation d'intensité d'émission de raies d'excitons piégés en fonction de l'intensité lumineuse d'excitation.

La figure 11, représente la variation d'intensité de la raie J_2 ($\vec{E} \perp c$) sur une échelle double-logarithmique.

On peut remarquer que la raie J_2 se sature à très haute intensité d'excitation.

La courbe tracée en continu a été obtenue lorsque l'intervalle de temps t entre deux éclairs laser ultraviolets successifs est supérieur à 5 minutes.

Dans ce cas, l'intensité d'émission ne dépend pas de t, à intensité d'excitation constante.

Pour des intervalles de temps t inférieurs à 5 minutes, l'intensité d'émission dépend de cet intervalle, pour une même intensité d'excitation (à titre d'exemple, la courbe en traits interrompus a été obtenue dans les mêmes conditions que la courbe en trait plein, l'intervalle de temps t étant cependant de 2 minutes).

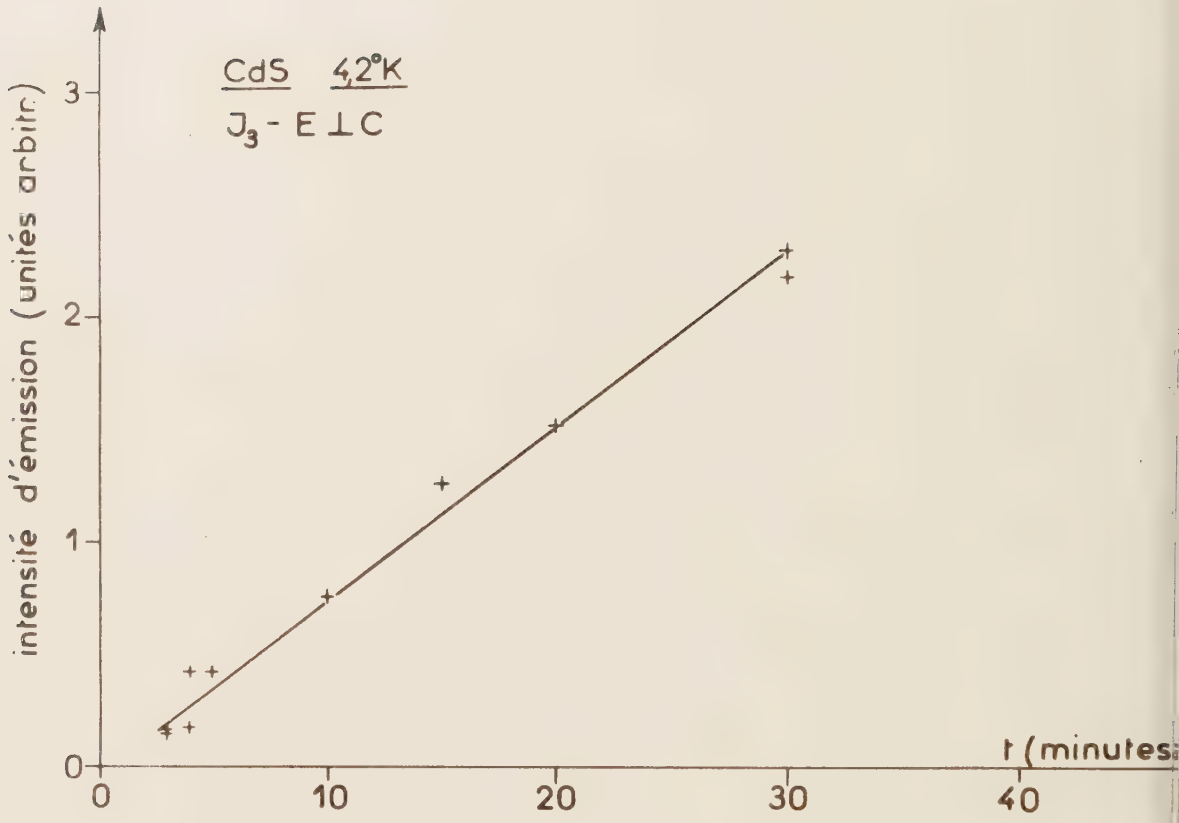

Figure 12

Variation de l'intensité d'émission de la raie J_3 dans CdS à 4,2°K., selon l'écart de temps entre 2 éclairs ultraviolets d'excitation successifs. L'intensité d'excitation est constante.

La figure 12 montre l'effet de l'intervalle de temps sur l'intensité d'émission de la raie J_3 pour une intensité d'excitation laser constante (la raie J_3 correspond à un exciton piégé sur un centre ionisé).

Il est à noter que nous n'avons pas pu mettre en évidence une telle variation d'intensité en fonction de l'écart entre deux éclairs successifs pour les raies correspondant à la recombinaison d'excitons libres (A_1 et A_1 - LO). Dans ce cas, nous étions toutefois limités par l'appareillage à une valeur inférieure de t = 2 minutes.

Le changement de l'intensité d'émission selon l'écart entre éclairs d'excitation successifs semble donc être caractéristique d'excitons captés. La valeur de t à partir de laquelle l'intensité d'émission ne dépend plus de t est différente selon la nature du centre auquel l'exciton est lié.

3) Durée de l'émission

Pour toutes les raies étudiées, la durée de l'émission est extrêmement courte et ne peut pas être évaluée de manière précise.

On peut cependant constater que la forme du pulse de luminescence des raies A_1 et A_1 - LO est différente selon la région que l'on considère.

Dans la région où A_1 et A_1 - LO obéissent à une loi de dépendance linéaire, la largeur à mi-hauteur du pulse de luminescence est sensiblement égale à celle du signal laser d'excitation (figure 9).

Par contre, dans la région superlinéaire de la raie A_1 - LO, on voit que la largeur du signal de luminescence est plus petite que celle du laser, la vraie forme du signal de luminescence ne pouvant être mesurée à cause des temps de réponse de l'appareillage.

Dans la région sublinéaire de A_1 (figure 9), le signal de luminescence est plus large que le signal laser corres-

pondant. Là également, il est difficile de donner des valeurs quantitatives.

4) Interprétation des résultats

La position des raies observées photographiquement à 4,2°K permet de les identifier comme étant dues à la recombinaison d'excitons libres ou piégés avec émission simultanée de phonons optiques. Les raies peuvent être expliquées en utilisant uniquement des phonons longitudinaux optiques (310 cm^{-1}). Seule l'origine de la raie A_4 - 2LO est incertaine ; elle n'est pas observée par d'autres auteurs (voir tableau I et II) et ne peut pas être expliquée en utilisant une combinaison de phonons LO, TO et TA.

A 77°K, l'identification des raies est plus hasardeuse. En particulier, il n'est pas clair s'il faut tenir compte du déplacement vers les grandes énergies des raies avec phonons du fait de la thermalisation des excitons.

La dépendance selon l'intensité des raies de recombinaison avec coopération de phonons montre qu'il s'agit d'un phénomène d'émission stimulée (un tel effet a été mis en évidence dans CdS excité par bombardement électronique [63],[64]).

Pour comprendre que l'effet stimulé se produit avec émission de phonons, on peut remarquer ceci : les excitons obéissent à une statistique de Bose-Einstein : une saturation d'excitons ne devrait donc pas avoir lieu. Une émission stimulée correspondant à la recombinaison d'excitons libres est alors impossible (un photon émis lors de la recombinaison d'un exciton pourra toujours être absorbé et créer un exciton (voir figure 13, transition a) et b)). Cette situation est analogue à un schéma à deux niveaux. La situation est différente dans le cas de la recombinaison d'excitons avec émission de phonons. A basse température, un photon émis lors de la recombinaison d'un exciton avec émission simultanée d'un phonon (cas c) figure 13 ne pourra pas être réabsorbé dans le cristal (cas d) figure 13

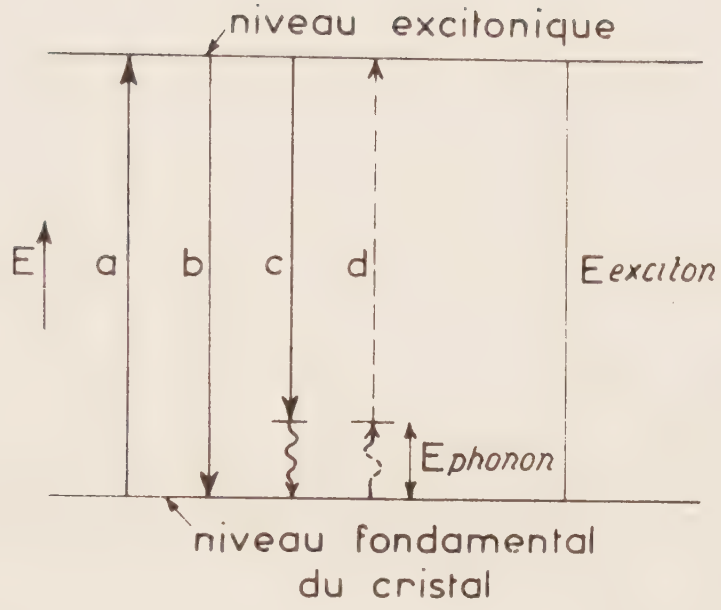

Figure 13

a) Absorption d'un photon $\hbar\omega$,
création d'un exciton.

b) Emission d'un photon $\hbar\omega$,
destruction d'un exciton.

c) Emission simultanée d'un photon et d'un phonon,
destruction d'un exciton.

d) Absorption simultanée d'un photon et d'un phonon,
création d'un exciton, (ce dernier processus nécessite la présence de phonons).

car la population thermique des phonons est très faible. On a donc une situation analogue à un schéma à trois niveaux (figure 13) avec possibilité d'inversion de population. Une émission stimulée est donc possible. Une théorie du laser excitonique a été récemment développée [65] en ce sens.

Une autre hypothèse pour expliquer l'émission stimulée serait la suivante. L'énergie des photons laser étant supérieure au minimum de la bande interdite, on crée en fait une grande quantité d'électrons chauds dont la relaxation vers le minimum du gap s'accompagne de la création de nombreux phonons LO [32]. Ces phonons, à leur tour, stimuleraient des recombinaisons avec coopération de phonons. Cette hypothèse paraît cependant moins vraisemblable car on devrait également observer une émission stimulée d'excitons avec absorption simultanée de phonons LO. On n'observe pas ces raies photographiquement.

D) LUMINESCENCE DE CdS EXCITEE PAR UNE FORTE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST INFERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

1) Résultats expérimentaux

Mesures spectrophotographiques

La luminescence émise par le sulfure de cadmium lorsque l'excitation provient d'une source laser rouge a été enregistrée à 4,2°K et 77°K (figures 6c, 7c). Le tableau II récapitule la position des raies observées. L'émission est très intense. Les raies observées correspondent à la recombinaison d'excitons avec émission de phonons LO, comme dans le cas de l'excitation avec un laser ultraviolet.

Dépendance de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation

La figure 8 représente, sur une échelle double-logarithmique, la variation de la raie observée à 77°K, en fonction de l'intensité d'excitation.

Le pente de la droite mesurée est de l'ordre de 2,5 soit sensiblement le double des pentes de droite mesurées avec le laser U-V sur le même échantillon.

2) Interprétation des résultats

Plusieurs mécanismes d'excitation sont possibles pour expliquer l'apparition d'une luminescence bleue par excitation avec de la lumière rouge.

a) Une transition en deux étapes par un niveau intermédiaire réel. Une telle transition est possible dans CdS. Un premier photon est absorbé ; il y a passage d'un électron de la bande de valence vers un niveau d'impureté situé dans la bande interdite. Un second photon absorbé amène l'électron dans la bande de conduction. On observe alors une radiation de plus

grande énergie due à la retombée de l'électron vers la bande de valence. Halsted et col. [66] ont mis en évidence un tel processus d'excitation dans CdS éclairé par des photons rouges provenant d'une source conventionnelle.

Ils ont identifié les impuretés comme étant du cuivre. Un cristal de CdS contenant de telles impuretés émet également dans l'infra-rouge.

Nous avons choisi des échantillons qui n'émettent aucune radiation, ni dans la partie visible du spectre, ni dans l'infra-rouge lorsqu'ils sont éclairés par de la lumière rouge conventionnelle. Un mécanisme d'excitation par un niveau d'impureté de cuivre est donc improbable.

b) Un second processus est le doublement de la fréquence laser à l'intérieur du cristal, avec absorption consécutive des photons U-V. Braunstein et Ockman [3] ont montré qu'un tel effet est négligeable dans CdS.

c) Un troisième processus est l'absorption simultanée de deux photons par un niveau intermédiaire virtuel. Un tel processus d'excitation a été mis en évidence pour CdS par Braunstein et Ockman [3]. Dans un tel cas, la dépendance de l'intensité d'émission selon l'intensité d'excitation suit la loi:

$$I \propto I_o^{2n}$$

où $I \propto I_o^n$ est la loi suivie lorsque l'excitation se fait par absorption d'un seul photon. Ceci est bien ce que nous observons comme le montre la figure 8.

Un processus de double absorption par un niveau intermédiaire virtuel semble donc le plus probable pour expliquer la luminescence observée.

La position de la raie à 4,2°K permet de l'identifier comme étant la recombinaison d'un exciton libre avec émission simultanée d'un phonon optique longitudinal. A 77°K, l'identification de la raie est plus hasardeuse.

CHAPITRE V

CdSe

A) INTRODUCTION

Contrairement aux autres composés II-VI qui cristallisent dans la forme hexagonale (CdS, ZnS, ZnO), CdSe a été relativement peu étudié. La structure de bande au voisinage de $\vec{k} = 0$ est analogue à celle de CdS (voir figure 5).

Les spectres d'absorption et de réflexion ont été mesurés par Wheeler et Dimmock[67],[68]. Trois séries excitoniques apparaissent, qui correspondent à des transitions des trois bandes de valence vers la bande de conduction. A la différence de CdS, ces trois séries excitoniques sont séparées les unes des autres (l'énergie de liaison de l'exciton est plus petite que la séparation entre les bandes de valence).

Les valeurs suivantes ont été déduites des spectres de réflexion :

$E_g = 14850{,}5\ cm^{-1} \pm 2\ cm^{-1}$ énergie de la bande interdite.

$a_o = 54\ \mathring{A}$ rayon de l'exciton dans l'état n = 1

$R_{exc} = 106 \pm 5\ cm^{-1}$ (constante de Rydberg excitonique).

La position de la raie 1s de la première série est :

$$\nu_{1s} = 14727\ cm^{-1} \pm 1$$

pour la deuxième série :

$$\nu_{1s} = 14931 \pm 3\ cm^{-1}$$

B) LUMINESCENCE DE CdSe EXCITEE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST SUPERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

A très basse température, CdSe présente une très grande quantité de raies fines d'émission. Le tableau III donne la position des raies observées à la température de l'hélium liquide par Razbirin et al.[69][70], Reynolds et al.[71] et sur les échantillons étudiés au laboratoire de Strasbourg.

Une étude de l'effet du champ magnétique effectuée par Reynolds a permis d'identifier les raies dues à la recombinaison d'excitons captés sur des centres neutres et ionisés.

Certaines des raies observées sont interprétées comme des recombinaisons d'excitons liés à des centres neutres dans un état excité. Les raies de plus basse énergie J_{13} et J_{14} sont interprétées par Razbirin et al.[69] comme la recombinaison d'excitons avec émission simultanée de phonons LO (210 cm^{-1}). La valeur des phonons optiques de CdSe à basse température peut être obtenue par exemple à partir du spectre de photoconductivité [85] ou par absorption infrarouge.[86]

La figure I_a représente un spectre de luminescence de CdSe à 4,2°K, mesuré sur l'un de nos échantillons*.

---

* Les échantillons nous ont été fournis par M. Raga que nous remercions bien vivement.

RAIES D'EMISSION DE CdSe (EN CM^{-1}) A 4,2°K

RAZBIRIN (1)	REYNOLDS (1) (3)	GRUN	GRUN	OBSERVATIONS
14 808 (A_2)				Exciton libre (n = 2)
	14 725.5 J_1	14 725		Exciton libre (n = 1)
	14 721.9 J_2			
14 718 (A_1)	14 718.6 J_3			
14 706 (J_3)	14 696.8 J_4	14 698		Donneur (accepteur) ionisé
	14 693.0 J_5			
14 684 (J_2)				
	14 658.8 J_6	14 658		Donneur (accepteur) ionisé
14 646 (J_1)	14 646.8 J_7			Donneur neutre
14 596	14 605.8 J_{8a}	14 603		Complexes neutres dans un état excitonique (4)
A_2-LO	14 604.1 J_{8b}			
14 590	14 587.6 J_{9a}	14 586		Complexes neutres dans un état excité (4)
	14 582.9 J_{9b}			
	14 560 J_{10}			
		14 535		
	14 526.8 J_{11}			Donneur ou accepteur neutre
	14 520 J_{12}		14 520	(A_1-LO)
14 505 (A_1-LO)	14 490 J_{13}		14 505	
14 440 (J_1-LO)	14 450 J_{14}	14 446	14 448	J_7-LO
		14 411		
		14 345		

(1) Exciton avec une faible densité de photons

(2) Exciton avec une très forte densité de photons

(3) La température de l'échantillon est de 1,2°K.

(4) Razbirin et al. interprètent cette raie comme la recombinaison d'un exciton libre (n=2) avec émission d'un phonon LO.

TABLEAU III

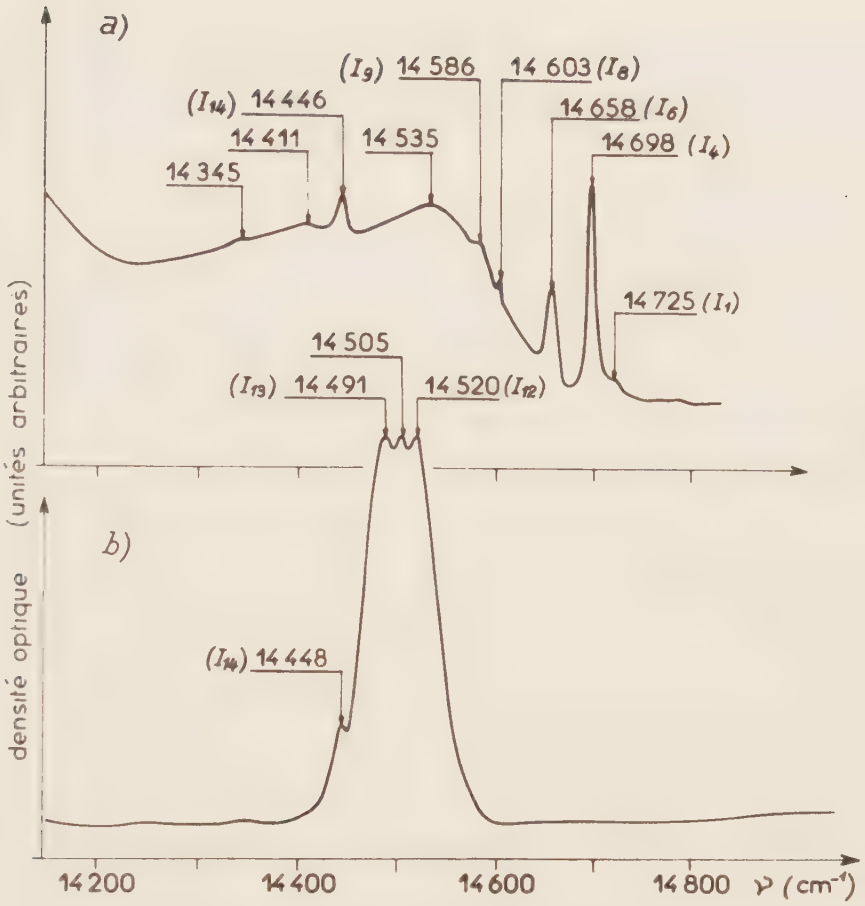

Figure 14

Spectre d'émission de CdSe à 4,2°K :

a) excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$),

b) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$).

C) LUMINESCENCE DE CdSe EXCITEE PAR UNE TRES FORTE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST SUPERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

La figure 14 montre le spectre obtenu photographiquement lorsqu'un échantillon de CdSe est éclairé par la lumière ultraviolette d'un laser [71]. On observe un groupe de quatre raies extrêmement intense.

Les raies 14448 cm^{-1} et 14491 cm^{-1} correspondent à la recombinaison d'excitons liés avec émission simultanée d'un phonon optique longitudinal.

La raie 14520 cm^{-1} pourrait correspondre à la recombinaison d'un exciton libre dans l'état n = 1 avec émission simultanée d'un phonon LO.

Les raies de recombinaison directe ne sont pas observées. Ceci indique que, de même que pour le sulfure de cadmium, l'intensité des raies de recombinaison avec participation de phonons augmente plus rapidement avec l'intensité d'excitation que les raies de recombinaison directe. De même que pour CdS, ceci peut être expliqué par une émission stimulée. Un effet laser par excitation optique (absorption de deux photons) a par ailleurs été mis en évidence dans CdSe par Basov et al. [63].

L'intérêt de l'étude sur CdSe est de confirmer l'interprétation faite pour CdS. En effet, la valeur de l'énergie du phonon LO est différente dans ces deux substances. La position des raies intenses observées peut s'expliquer cependant dans les deux cas à l'aide des phonons LO.

Nous n'avons pas entrepris une étude de la luminescence de CdSe provoquée par l'absorption simultanée de deux photons d'un laser à rubis, l'énergie de ces photons laser étant trop voisine de l'énergie des photons de la luminescence de CdSe.

CHAPITRE VI

CuCl

A) INTRODUCTION

Le chlorure de cuivre a été étudié principalement par Ringeissen et Nikitine [72],[74]. Il cristallise sous forme cubique (zinc blende). CuCl cristallise sous forme hexagonale (wurtzite) au-dessus de 407°, mais il ne peut pas être stabilisé sous cette forme à plus basse température.

Sa structure de bande a été calculée récemment par Song [73]. Au voisinage de $\vec{k} = 0$, la bande de conduction est un mélange de fonctions de type S (niveau 4S du chlore et 4S du cuivre) ; elle est de symétrie Γ_1. Les bandes de valence sont un mélange de fonctions 3p du chlore et 3d du cuivre. Sous l'action du couplage spin-orbite, la bande de valence se dédouble en une bande supérieure, de symétrie Γ_7 et une bande inférieure doublement dégénérée à $\vec{k} = 0$, de symétrie Γ_8.

Il est à remarquer que les bandes de valence sont très plates ; la masse du trou est très grande.

En absorption, on observe au voisinage du gap, des raies très intenses. Ces raies sont classées en deux séries excitoniques [73, 74]. La première série, la série fine, correspond à des transitions à partir de la bande de valence supérieure. Seule apparaît la première raie de la seconde série (la raie diffuse) qui correspond à une transition à partir de la bande de valence inférieure.

Ringeissen [74] déduit les valeurs suivantes du spectre d'absorption :

$\mu = 0,406$ masse réduite de l'exciton

$m_e = 0,415\ m_o$ masse de l'électron

$m_t \simeq 20\ m_o$ masse du trou

$\nu_\infty = 27.388\ cm^{-1}$

$r_{n=1} = 7\ \mathring{A}$ rayon de l'exciton n = 1

La valeur du phonon longitudinal optique et transverse optique a été mesurée dans l'infrarouge par transmission sous incidence oblique [75],[76].

$$E_{LO} = 210\ cm^{-1}$$

$$E_{TO} = 170\ cm^{-1}$$

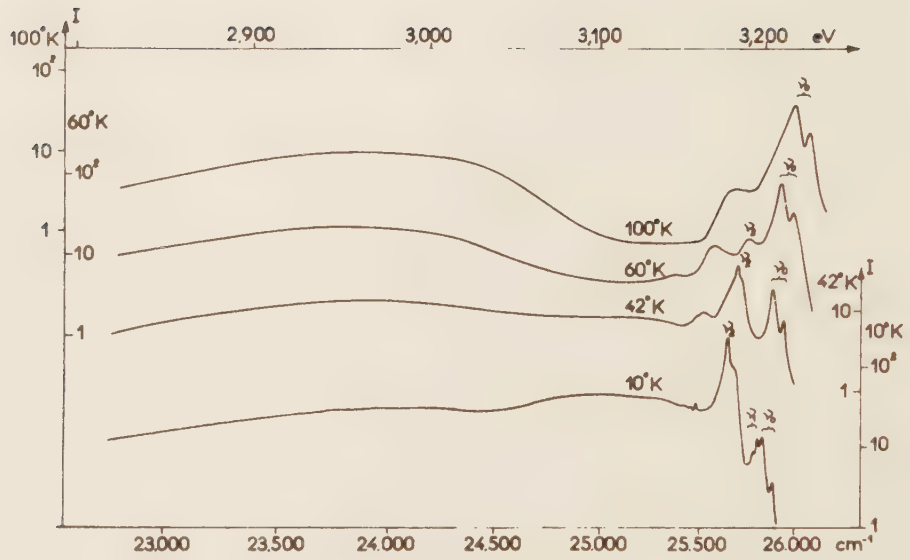

Figure 15

Luminescence de CuCl à 10°K, 42°K, 60°K et 100°K. Les échelles des ordonnées sont logarithmiques ; 4 échelles sont utilisées pour la clarté de la figure.

B) LUMINESCENCE DE CuCl EXCITEE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST SUPERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

Des échantillons transparents de CuCl présentent, aux basses températures, un spectre d'émission de raies fines, au voisinage de la région d'absorption fondamentale et des larges bandes d'émission, vers les plus faibles énergies.

Seules les raies d'émission, à caractère excitonique sont considérées ici.

1) Description du spectre d'émission

La figure 15 représente l'allure du spectre d'émission à différentes températures.

A 4,2°K, CuCl présente une grande quantité de raies. Une interprétation de certaines d'entre elles a été faite par Ringeissen et Nikitine [72,74], Goto et Ueta [77] et récemment Kaifu et al.[78].

A 77°K, l'allure du spectre est beaucoup plus simple. Une interprétation en a été donnée par Nikitine et Ringeissen[72].

Le tableau IV récapitule la position des raies observées par les différents auteurs à 4,2°K.

Nous avons entrepris une étude de la luminescence de CuCl en fonction de la température sur des échantillons massifs* [79]. Cette étude a permis une confirmation de plusieurs des hypothèses avancées par Nikitine et Ringeissen. Elle a permis également de concilier deux interprétations apparemment contradictoires des raies dénommées ν_2, à la température de l'hélium liquide.

---

* Cette étude a été faite en collaboration avec MM. Raga et Kleim.

TABLEAU IV

1) Echantillon massif dont la surface a été attaquée.
2) Echantillon massif monocristallin, surface naturelle ; température est de 10°K.
3) Couche mince polycristalline.
4) Echantillon massif polycristallin, surface naturelle.

Δ A été observé par Ringeissen en absorption sur des échantillons épais.

o Apparaît en absorption sur des échantillons de quelqu microns d'épaisseur. Est stimulé par un champ magnéti

* N'apparaît pas sur tous les échantillons (est parfois très intense à 4,2°K).

Les raies soulignées dans la 3ème colonne sont égalemer observées en absorption sur des échantillons épais.

Les raies soulignées deux fois dans la 4ème colonne sub sistent au-delà de 60°K.

Les raies soulignées une fois dans la 4ème colonne sub- sistent au-delà de 40°K.

Les autres raies de la 4ème colonne disparaissent au-de de 10 - 20°K.

TABLEAU RECAPITULATIF DES RAIES D'EMISSION DE CuCl A 4,2°K EN CM^{-1}

UETA (1)	KAIFU (2)	RINGEISSEN (3)	MYSYROWICZ (4)	
25 888 (s_5)			25 885	ν_o raie de résonance
25 840 (n=1)	25 830 B	25 826 - 30	25 830 - 35	inversée de l'état excitonique n = 1
		25 814 ν_1^o		
25 800 (s_4)		25 800	25 800	
			25 785 - 90	}état excité de ν_2(?)
	25 766 C_1		25 760 - 70	}état excité de ν_2'(?)
25 747 (s_3)	25 740 C_2	25 740	25 740 - 50	
	25 720 C_3			
25 704 I_2	25 700 C_4	25 696 ν_2'	25 700	ν_2'
			25 690 ± 10	ν_o - TO
	25 674 D_1	25 677	25 680	Groupe de raies ν_2
25 657 } I_1		25 669		
25 652		25 655 ν_2	25 650 - 60	ν_2
	25 638 D_o	25 645	25 640 - 50	ν_o - LO
	25 598 D_2	25 602	25 590 - 600*	J_4
		25 571		
		25 542-49 } ν_3		
25 530 S_2		25 530	25 530 - 32*	ν_3
			25 526	ν_2' - TO (?)
	25 517 E_1		25 517	
		25 489		
		25 480	25 485	ν_2 - TO (?)
			25 478	ν_2' - LO (?)
			25 470	
25 465 D_3	25 465 E_2		25 465	ν_o - LO - TO (?)
			25 458	
25 419 D_2			25 420 - 22Δ	ν_o - 2 LO
	25 400 F_1			ν_2 - LO - TO (?)
25 278 D_1			25 278	ν_o - 2 LO - TO (?)
	25 214 F_2			ν_o - 3 LO

2) Etude de la position des raies d'émission en fonction de la température

La figure 16 représente la position du maximum des principales raies d'émission en fonction de la température observées sur trois échantillons. On remarque que les raies se déplacent vers les grandes énergies pour des températures croissantes. Cette étude permet de confirmer l'interprétation donnée par Nikitine et Ringeissen [72] pour ν_o comme étant une seule large raie d'émission, partiellement réabsorbée. La position du creux dû à la réabsorption coïncide avec la position de la raie n = 1 d'absorption aux températures de 4,2°K, 20°K et 77°K (la position du creux de ν_o est représentée sur la figure 16 par des cercles pleins, la position de la raie n = 1 d'absorption par des croix).

3) Etude de l'intensité des raies d'émission en fonction de la température

Cette étude permet de distinguer 4 types de raies :

a) La raie ν_o, dont l'intensité croît d'abord légèrement en fonction des températures croissantes, puis diminue rapidement vers 150°K.

b) Les raies qui sont encore observables à des températures voisines de celle de l'azote liquide.

c) Les raies qui deviennent très faibles ou disparaissent avant 50°K. La présence de certaines d'entre elles n'est pas systématique (25590, 25530).

d) Les raies visibles à 4,2°K, mais qui disparaissent très rapidement (généralement vers 10°K). Ces raies sont généralement très fines.

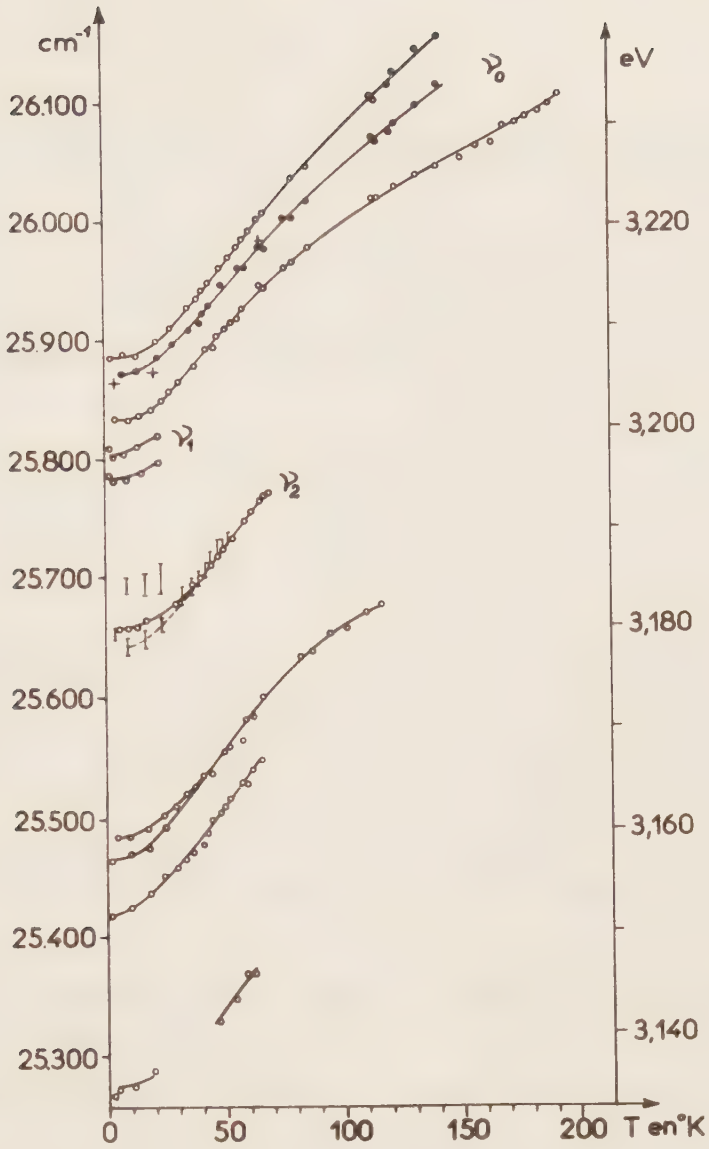

Figure 16

Variation de la position des raies de luminescence de CuCl, en fonction de la température.

- ∘ maxima de luminescence,
- • minima de luminescence,
- \+ maxima d'absorption (d'après Ringeissen),
- I maxima de luminescence obtenus par décomposition de la raie ν_2.

4) Etude de la largeur de raies d'émission en fonction de la température

Une étude précise de la largeur de raie pour CuCl est difficile, la plupart des raies n'étant pas suffisamment séparées ou intenses et se superposant sur une bande d'émission.

Raie ν_o : La largeur de raie de ν_o ne peut pas être définie en raison de la réabsorption importante de celle-ci. On constate cependant que ν_o s'élargit considérablement avec la température.

Groupe de raies ν_2 : La largeur du groupe à mi-hauteur en fonction de la température est représentée sur la figure 17 pour deux échantillons différents : on peut constater que la largeur de raies initiale à 4,2°K dépend de l'échantillon, qu'elle reste sensiblement constante jusqu'aux environs de 40°K, puis s'élargit rapidement pour des températures croissantes.

5) Etude de l'intensité des raies d'émission en fonction de l'intensité d'excitation

Cette étude a été faite à 4,2°K et 77°K (figure 18). La variation de l'intensité d'émission selon l'intensité d'excitation représentée sur une échelle double-logarithmique donne une droite de pente m = 1. La lumière excitatrice de faible intensité illumine l'échantillon de façon continue.

6) Discussion des spectres

Raie ν_o : Cette raie d'émission est due à la recombinaison directe de l'exciton libre dans l'état n = 1 de la série excitonique fine. Une partie de la radiation est réabsorbée, ce qui donne l'allure caractéristique de deux maxima qui encadrent un creux dont la position correspond à la raie d'absorption.

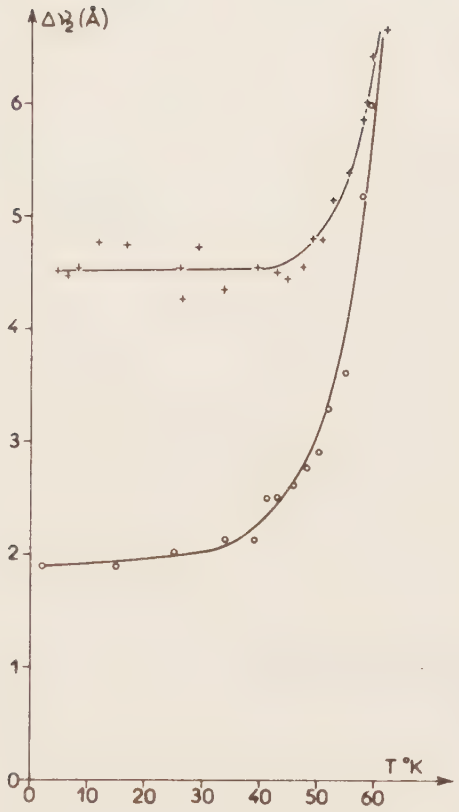

Figure 17

Variation de la largeur à mi-hauteur du groupe de raies ν_2 dans CuCl, observée en luminescence en fonction de la température, pour deux échantillons différents.

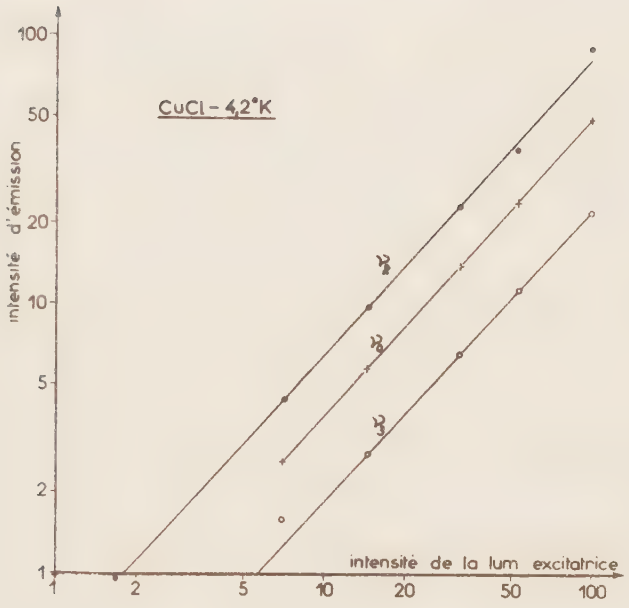

Figure 18

Variation de l'intensité des raies d'émission de CuCl à 4,2°K en fonction de l'intensité d'excitation. La lumière excitatrice provient d'une source ultraviolette conventionnelle. (échelle double-logarithmique)

La pente m a la valeur 1.

L'intensité de cette raie est faible à 4,2°K où les recombinaisons d'excitons sur des centres prédominent.

Lorsque, à des températures plus élevées, ces centres disparaissent, ν_o devient plus important. Cette raie subsiste seule à 150°K et sa largeur s'accroît en accord avec l'interprétation.

Groupe de raies ν_1

Raies 25795 cm^{-1}, 25800 cm^{-1} : Ces deux raies subsistent jusque vers 40°K. Le fait que ces raies soient très fines et que leur intensité varie selon les échantillons amène à penser qu'elles sont dues à des excitons piégés.

Nikitine et al. ont suggéré que l'une de ces raies serait due au premier état vibrationnel d'un exciton piégé à un donneur ou accepteur neutre [48].

Se basant sur les travaux de Munschy, ces auteurs trouvent que la position d'une telle raie serait à environ 50 cm^{-1} de la raie excitonique, ce qui est proche des valeurs observées.

On observe à 4,2°K des raies fines d'émission entre 25700 cm^{-1} et 25800 cm^{-1}, qui disparaissent très rapidement (voir tableau IV). Il est à noter que nous n'avons pas observé sur nos échantillons la raie 25814 cm^{-1}, mise en évidence par Ringeissen.

Groupe de raies ν_2

Ce groupe de raies représente l'émission la plus importante à 4,2°K. Il apparaît sur tous les échantillons.

Notant que l'écart de position entre les raies 25655 cm^{-1} et 25696 cm^{-1} et la raie d'absorption n = 1 (25870 cm^{-1}) est voisine de la valeur des phonons optiques longitudinaux et transverses, Nikitine et al. avaient suggéré que ces raies étaient dues à la recombinaison d'excitons libres avec émission simultanée de phonon LO et TO.

Les mêmes raies apparaissent en absorption sur des échantillons épais à 4,2°K. Ceci indique que ces raies sont dues à la recombinaison de complexes excitoniques, la population de phonons optiques étant négligeable à très basse température.

En fait, le groupe de raies semble être dû à la superposition de ces deux types de recombinaison, comme l'indique le comportement de la largeur de raie en fonction de la température (figure 17).

A très basse température (4,2°K, 40°K), la recombinaison d'excitons piégés est la plus importante ; ces raies apparaissent en absorption ; la largeur de raie varie peu.

A plus haute température, la recombinaison d'exciton libre avec émission simultanée d'un phonon LO ou TO prédomine ; les raies ne sont plus observées en absorption ; la largeur de raie augmente.

L'énergie des photons dans ces deux types de recombinaison étant très voisine, une interaction entre les deux types de recombinaison est très plausible (par exemple un exciton libre se recombine en émettant un photon et un phonon ; le photon est ensuite absorbé dans le cristal au voisinage d'un défaut ; il y a formation d'un exciton capté qui, à son tour, se recombine en émettant un photon).

Nous avons tenté de séparer les différentes composantes du groupe de raies ; la position des raies ν_o - LO et ν_o - TO ainsi obtenue est représentée sur la figure 16; l'imprécision est toutefois importante.

Le groupe de raies est constitué principalement par les raies suivantes :

ν_2' (25700 cm^{-1}) : L'intensité relative de cette raie varie selon l'échantillon. Elle est parfois facilement distincte du reste du groupe. Elle est fine à 4,2°K et apparaît en absorption. Elle disparaît rapidement (avant 10°K).

Cette raie peut être expliquée par la recombinaison d'un exciton piégé sur un donneur ionisé. En effet, l'énergie de dissociation d'un tel complexe est faible (voir page 23).

Une estimation de la position d'un tel complexe pour un rapport de masse $m_e/m_t \simeq 0{,}02$ obtenu par extrapolation des valeurs calculées par Suffezyncki et al. donne 150 cm^{-1} à partir de la raie n = 1, valeur proche de la valeur observée (170 cm^{-1}).

ν_o - TO (25690 ± 10 cm^{-1}) : Recombinaison d'un exciton avec émission d'un phonon TO. Cette raie est suggérée par l'allure du groupe de raies, mais elle ne peut pas être séparée de manière précise.

Entre ν_2 et ν_2', on observe parfois une ou plusieurs raies fines en émission et absorption. Ces raies disparaissent très rapidement.

ν_2 : Certier et Nikitine [87] ont montré que cette raie peut être expliquée par la recombinaison d'un exciton piégé sur un centre neutre. Les expériences effectuées récemment dans un champ magnétique ont permi de montrer qu'il s'agit d'un centre accepteur.

La valeur obtenue d'après les calculs de Munschy pour l'énergie de liaison d'un exciton avec un donneur neutre est de 200 cm^{-1} env. pour un rapport de masse de $m_e/m_t \simeq 0{,}02$ et pour une valeur de la constante diélectrique de :

$$\varepsilon = 7{,}43 \text{ (constante diélectrique statique)}$$

Le fait que ν_2 soit présent dans tous les cas amène à penser que les accepteurs sont dus à des défauts "intrinsèques" (stoechiométrie) plutôt qu'à des impuretés substitutionnelles.

ν_o - LO : Recombinaison d'un exciton libre avec émission d'un phonon LO. Cette raie subsiste jusqu'à la température de l'azote liquide. Elle est observée en émission même avec des échantillons

dans lesquels l'intensité de la raie d'absorption a pu être très fortement réduite.

Groupe de raies ν_3

Les raies 25590 cm^{-1} et 25530 cm^{-1} n'apparaissent pas sur tous les échantillons ; elles sont fines et disparaissent rapidement avec la température.

La raie 25530 cm^{-1} se décompose sous l'effet d'un champ magnétique. Ringeissen et al. l'attribuent à une impureté de surface.

Certaines des raies de plus basse énergie peuvent être interprétées comme des recombinaisons d'excitons libres ou piégés avec émission de phonons. Ces raies sont larges ; elles n'apparaissent pas en absorption à très basse température (voir tableau IV).

C) LUMINESCENCE DE CuCl EXCITEE PAR UNE FORTE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST SUPERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

1) Résultats expérimentaux

a) Mesures spectrophotographiques

La luminescence émise, à 4,2°K, 63°K et 77°K, par le chlorure de cuivre, lorsque l'excitation provient d'une source laser ultraviolette, a été enregistrée sur plaques. Dans chaque cas, le spectre obtenu a été comparé à celui émis par la même plage de l'échantillon excitée par une faible densité de photons. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures 19, 20 et 21.

L'émission obtenue est très intense. En effet, quelques éclairs (une dizaine) sont nécessaires pour obtenir un noircissement suffisant des plaques photographiques.

On remarque que, lorsque l'excitation est très intense, le spectre est modifié. Des raies d'émission apparaissent, situées vers les faibles énergies, dans la région du groupe de raies ν_3.

On peut constater que la raie la plus intense (ν_B) obtenue par excitation avec le laser ultraviolet a un écart constant qui est de 350 cm^{-1} par rapport à la raie d'absorption excitonique n = 1. Aucune raie correspondante n'est observée à faible intensité d'excitation.

La position de certaines raies observées coïncide avec celle obtenue par lumière conventionnelle. On peut remarquer, en particulier, à 77°K, que la raie ν_o (recombinaison directe d'un exciton libre) apparaît sans le creux caractéristique dû à la réabsorption.

A 63°K, une raie apparaît du côté des grandes énergies par rapport à la raie d'absorption excitonique n = 1.

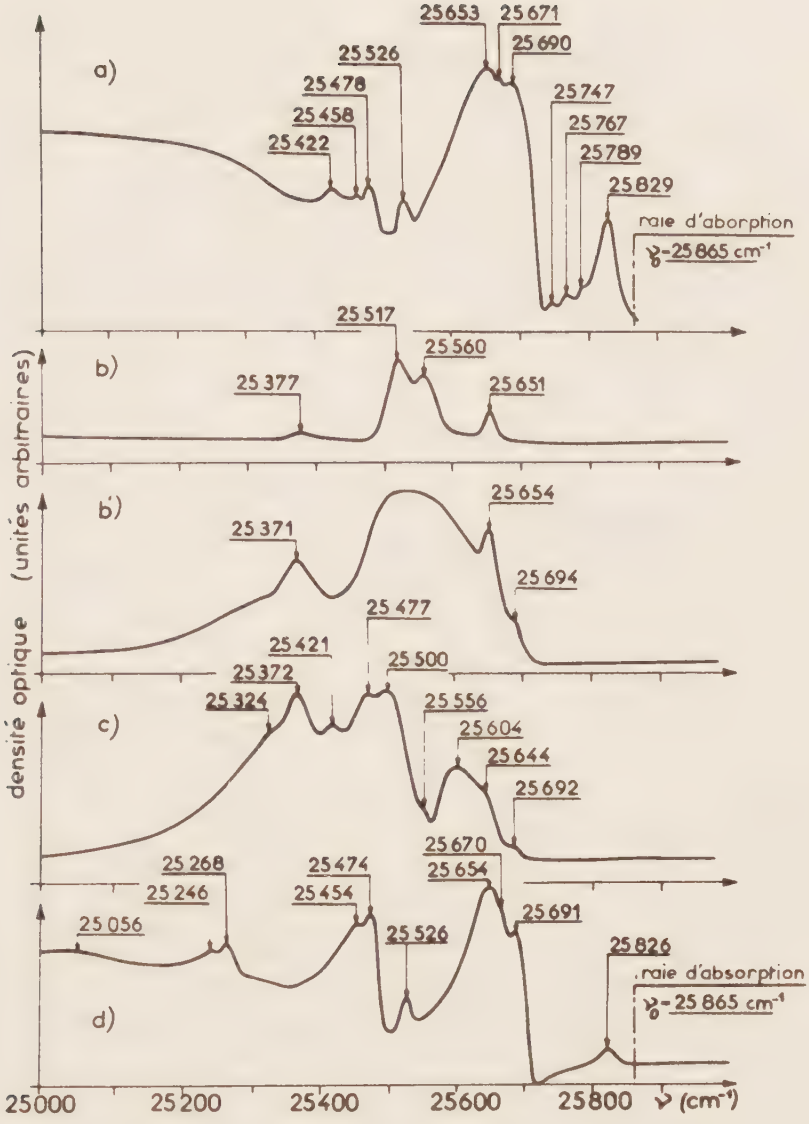

Figure 19

Spectre de luminescence de CuCl à 4,2°K

a) excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

b) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

b') excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$); la durée de l'exposition est plus grande que pour b).

c) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega < E_g$); absorption simultanée de deux photons.

d) excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$) après exposition aux éclairs rouges du laser.

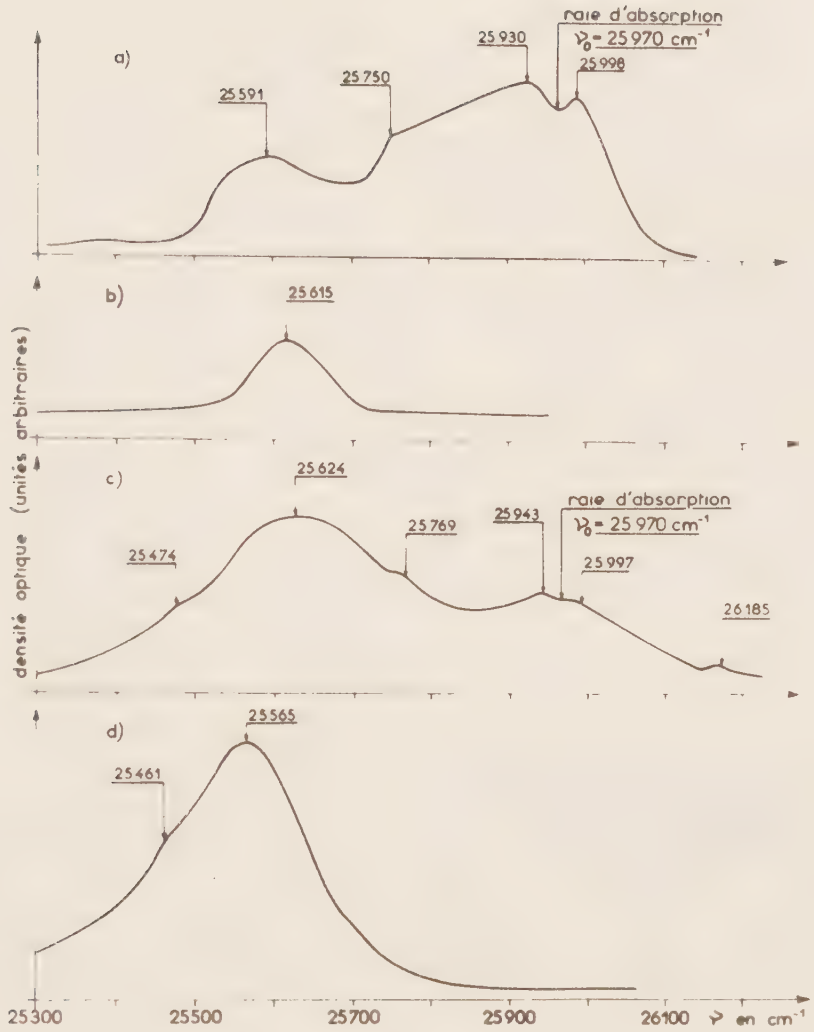

Figure 20

Luminescence de CuCl à 63°K

a) excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

b) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

c) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$), mais pour une durée plus longue d'exposition.

d) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega < E_g$); absorption simultanée de deux photons.

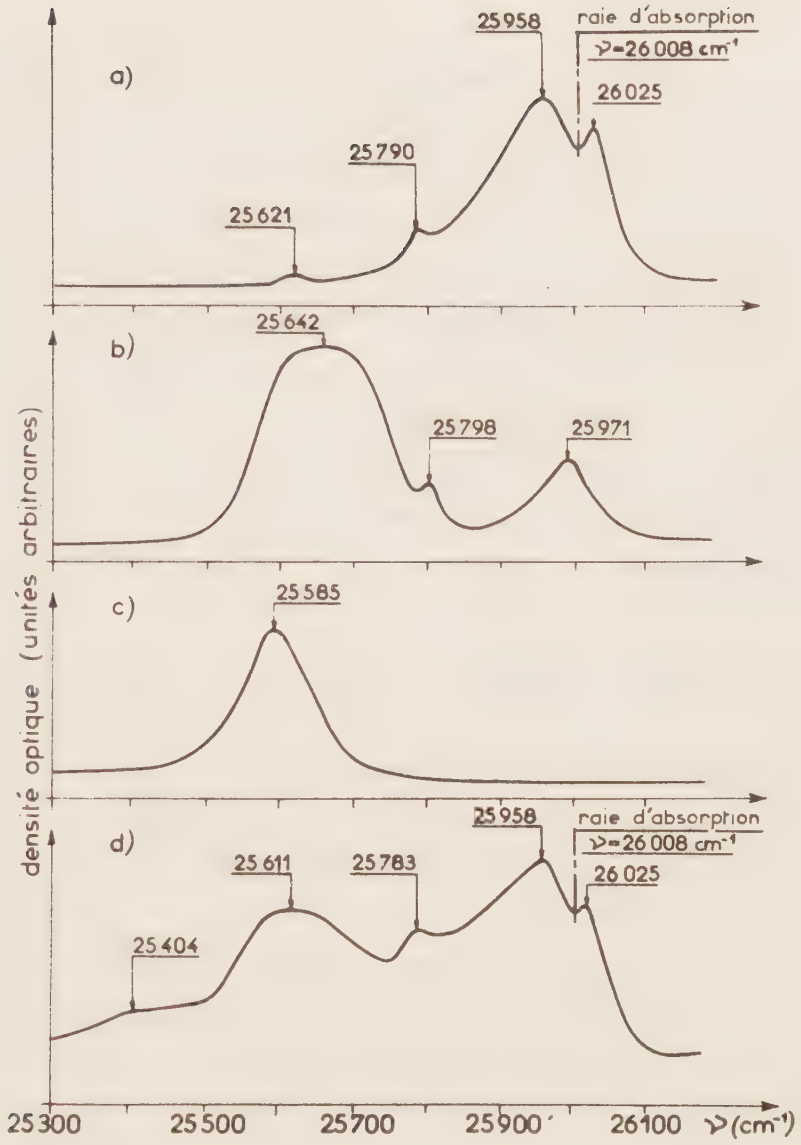

Figure 21

Spectre de luminescence d'un échantillon de CuCl à la température de l'azote liquide (77°K) excité successivement par la lumière.

a) excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

b) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

c) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega < E_g$) ; absorption simultanée de deux photons.

d) excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$), après exposition aux éclairs rouges du laser.

b) Mesures spectrophotométriques*

La mesure spectrophotométrique du spectre d'émission de CuCl a été faite à 77°K (figure 22). Elle permet de connaître le rapport des intensités des différentes raies d'émission, pour une intensité d'excitation constante. Une raie d'émission située vers les plus grandes énergies par rapport à ν_o a pu ainsi être mise également en évidence à 77°K.

La figure 23 représente la forme de la raie d'émission ν_o (25970 cm^{-1}) à 77°K pour différentes intensités d'excitation. On constate que le creux dû à la réabsorption de la luminescence diminue lorsque l'intensité d'excitation devient très grande.

c) Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation*

La figure 24 représente, sur une échelle double logarithmique, la variation de l'intensité d'émission des différentes raies observées à 77°K, en fonction de l'intensité d'excitation.

La dépendance des raies ν_o (25970 cm^{-1}) et ν_o - LO (25798 cm^{-1}) donne une droite de pente m = 1.

La raie ν_B (25640 cm^{-1}) suit d'abord une droite de pente m = 2, puis, à plus haute intensité d'excitation, une droite de pente m = 1.

La figure 25 montre la variation d'intensité de la raie ν_B (25520 cm^{-1}) observée à 4,2°K, en fonction de l'intensité du laser ultraviolet. Comme la raie 28640 cm^{-1} à 77°K, elle suit d'abord une loi quadratique, puis, à très haute intensité d'excitation une loi linéaire.

---

* Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec R. Lévy et A. Bivas.

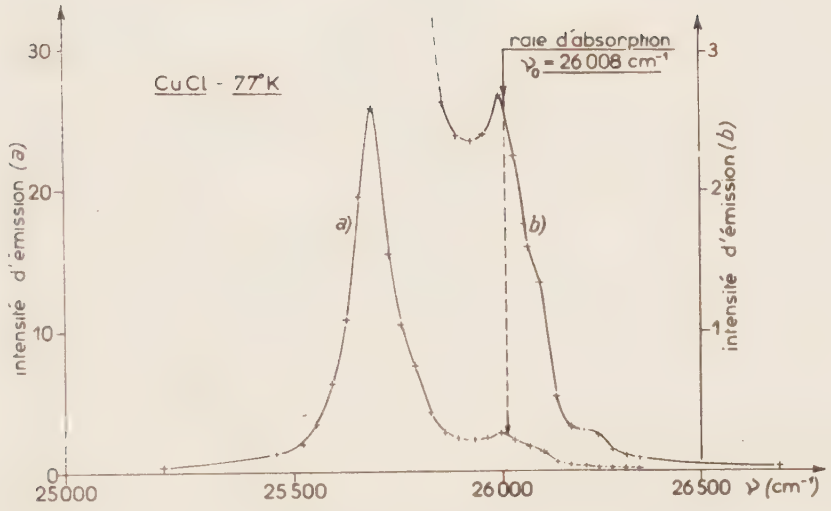

Figure 22

Spectre d'émission de CuCl à 77°K excité par un laser ultraviolet. La détection est faite par photomultiplicateur.
La courbe b) correspond à la courbe a) dans la région 26000 cm^{-1} mais est représentée sur une plus grande échelle.

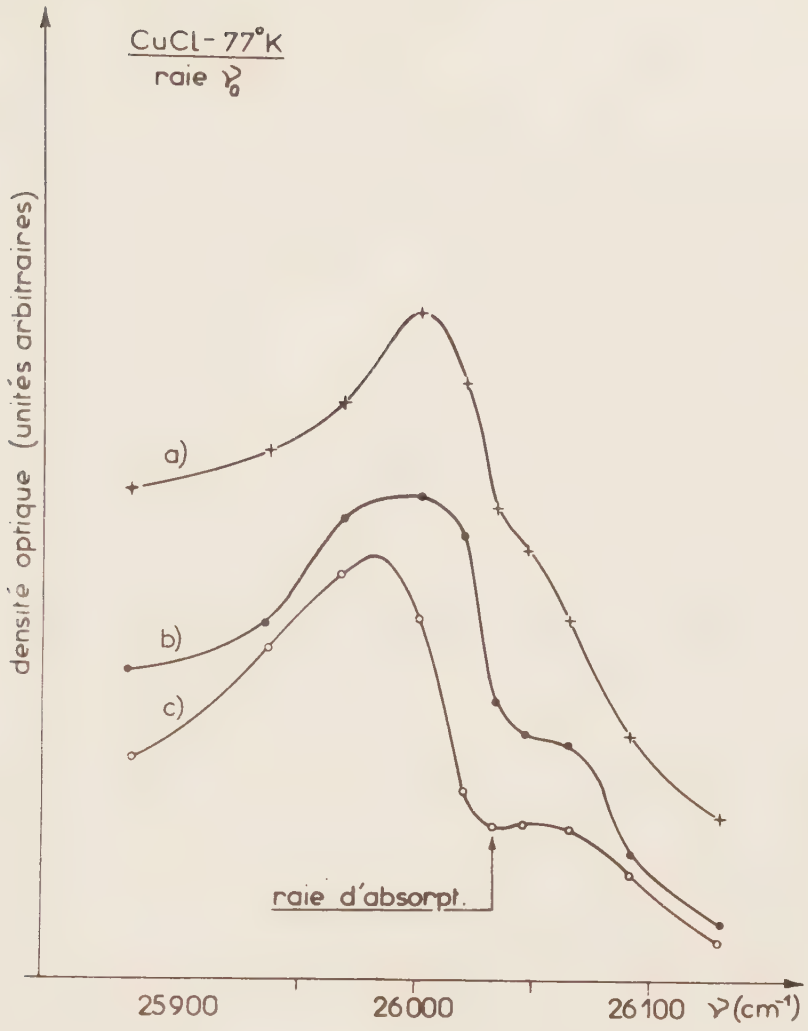

Figure 23

Forme de la raie d'émission ν_0 dans un même échantillon de CuCl excité par la lumière d'un laser ultraviolet, pour trois intensités d'excitations différentes.
Les courbes en b) et c) sont obtenues lorsque l'intensité d'excitation est réduite à 50 % et 4 % de l'intensité d'excitation correspondant à la courbe a).

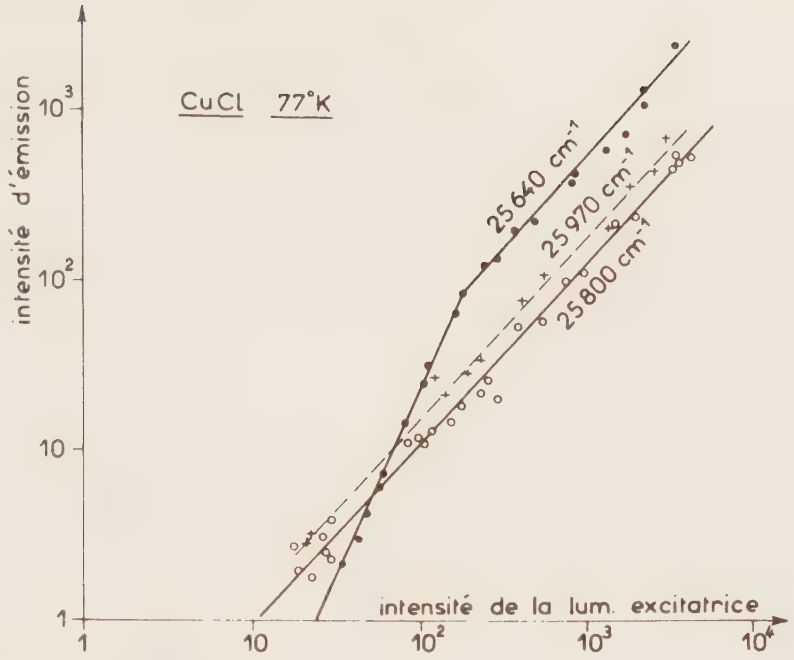

Figure 24

Variation de l'intensité d'émission des raies de CuCl à 77°K en fonction de l'intensité d'excitation ($\hbar\omega > E_g$), (échelle double-logarithmique). La source excitatrice est un laser ultraviolet. Les raies ν_0 (25800 cm^{-1}) et ν_0-LO (25970 cm^{-1}) suivent une droite de pente m = 1. La raie ν_B (25640 cm^{-1}) suit d'abord une droite de pente m = 2, puis de pente m = 1.

Figure 25

Variation de l'intensité d'émission de la raie ν_B (25520 cm^{-1}) dans CuCl à 4,2°K en fonction de l'intensité d'excitation. La source d'excitation est un laser ultraviolet ($\hbar\omega > E_g$).
La raie ν_B suit d'abord une droite de pente m ≃ 2, puis une droite de pente m ≃ 1 (sur une échelle double-logarithmique).

d) Durée de l'émission*

Les éclairs du laser ayant une durée de l'ordre de 20 nanosecondes, il est possible, en mesurant la largeur du pulse de l'émission et en la comparant à celle du pulse laser, de mettre en évidence des durées de vie de luminescence supérieures à quelques dizaines de nanosecondes.

La durée de vie des raies d'émission à 77°K n'a pas pu être appréciée de cette manière ; elle est donc inférieure à quelques dizaines de nanosecondes.

2) Tentative d'interprétation des résultats obtenus

Une interprétation des résultats est moins évidente que pour CdS. Les courbes de variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation montrent qu'il ne s'agit pas du phénomène d'émission stimulée pour les raies de recombinaison d'excitons avec émission simultanée de phonons optiques longitudinaux.

a) Température de l'azote liquide (77°K)

Il est plus facile d'analyser le spectre obtenu à 77°K, ce spectre étant considérablement simplifié par rapport à celui observé à la température de l'hélium liquide.

Nous allons essayer d'interpréter successivement les différentes raies observées :

- raie ν_o (25971 cm^{-1}) : La raie ν_o apparaît sur plaque photographique sans le creux caractéristique dû à la réabsorption de la luminescence dans le cristal, lorsque l'échantillon est éclairé par un laser ultraviolet non atténué, la plage observée étant celle qui est éclairée par le laser.

Nous avons vu, d'autre part, que ce creux réapparaît progressivement si l'on diminue l'intensité de la lumière excitatrice.

Un tel phénomène peut être expliqué en admettant qu'il s'agit d'un pâlissement de la raie d'absorption excitonique au voisinage de la surface*. En effet, si l'on évalue le nombre de photons absorbé dans un volume au voisinage de la surface par unité de temps, en prenant la valeur du coefficient d'absorption K à la fréquence de la lumière laser ultraviolette mesuré pour de faibles intensités, on trouve ceci :

10^6 watts focalisés sur une surface de 10^{-1} cm^2 et absorbés sur une épaisseur de 10^{-6} cm représentent 10^{22} photons/cm^3.

- raie ν_o+LO (25262 cm^{-1}) : Cette raie ne peut être détectée à 77°K qu'avec un photomultiplicateur. Elle est située vers les grandes énergies par rapport à la raie d'absorption excitonique n = 1. Elle en est séparée par la valeur d'un phonon LO. Elle correspond à la recombinaison d'un exciton libre avec absorption simultanée d'un phonon optique.

On peut comprendre l'apparition d'une telle raie, bien que la population thermique de phonons optiques soit faible à basse température : en effet, l'énergie des photons laser (2,56 eV) est supérieure au minimum d'énergie de la bande interdite de CuCl (2,5 eV). Une grande quantité d'électrons chauds est ainsi créée. La relaxation des électrons vers le minimum du gap s'accompagne de la création de nombreux phonons optiques (32), ce qui expliquerait l'apparition d'émission avec absorption simultanée de phonons.

- raie ν_o-LO (25798 cm^{-1}) : Cette raie correspond à la recombinaison d'un exciton libre avec émission simultanée d'un phonon LO. Le fait que la position de cette raie soit sensible-

---

* Nous avons tenté récemment de mettre en évidence une anomalie de la transmission du faisceau laser ultraviolet à travers une lame mince de CuCl, sans résultat.

ment la même que pour une faible intensité d'excitation permet d'éliminer l'hypothèse d'un échauffement appréciable de l'échantillon.

- raie ν_B (25642 cm^{-1}) : Cette raie, située dans la région de ν_3, est la plus intense ; elle n'apparaît pas à faible intensité d'excitation. Le fait qu'elle soit présente dans tous les échantillons montre qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque de CuCl.

Nous avons vu que la loi de variation de l'intensité d'émission de ν_B selon l'intensité d'excitation est quadratique. Ceci suggère qu'elle est due à la dissociation d'une molécule excitonique. En effet, cette loi doit être quadratique pour de telles quasi-particules [40].

Si l'on considère la très forte concentration d'excitons présents dans CuCl, due au grand nombre de photons absorbés dans un petit volume, la formation de bi-excitons est très plausible.

Nous allons admettre, à titre de tentative, que ν_B est émise selon le processus suivant : des excitons formés à partir des porteurs libres créés par l'excitation bande à bande se combinent en molécules excitoniques. Celles-ci se décomposent en donnant des excitons libres et des photons ν_B. On peut alors écrire :

$$\hbar\omega = E_{exc} - E - T_1 + T_2$$

E_{exc} est l'énergie de l'exciton à $\vec{k} = 0$
E est l'énergie de liaison de la molécule excitonique
T_1 et T_2 sont les énergies cinétiques de l'exciton libre restant et du biexciton respectivement.

Nous avons vu, page 20, qu'une estimation de l'énergie de liaison E dans le cas de CuCl donne une valeur comprise entre 200 et 500 cm^{-1}. La valeur expérimentale de 350 cm^{-1}, obtenue en négligeant T_1 et T_2, est en bon accord avec les calculs.

Il est à noter que le changement de la loi de variation d'intensité que l'on observe vers les intensités maximales n'est pas compris au stade actuel des expériences.

b) Température de l'azote pompé (63°K)

Le spectre d'émission est très semblable à celui obtenu à 77°K. La raie d'émission la plus intense ν_B (25615 cm^{-1}) est séparée ici également de 350 cm^{-1} par rapport à la raie d'absorption n = 1 ; elle provient probablement de la dissociation de molécules excitoniques.

On peut remarquer que la raie ν_o+LO (26185 cm^{-1}) apparaît sur enregistrement photographique (fig.20).

c) Température de l'hélium liquide

Le spectre à 4,2°K est plus difficile à interpréter en raison de la présence de raies dues à la recombinaison d'excitons piégés. On distingue trois groupes de raies :

- des raies situées dans la région de ν_2. Ces raies correspondent à ν_2 et ν_2' (recombinaison d'excitons captés sur des donneurs neutres et ionisés). La recombinaison d'excitons libres avec émission de phonons optiques est également probable.

- des raies situées dans la région de ν_3. Les raies les plus caractéristiques sont situées à 25517 (ν_B) et 25560 cm^{-1}.

- des raies situées vers les plus faibles énergies. La plus caractéristique de ces raies est située à 25371 cm^{-1}. Cette raie pourrait être due à J_4-LO.

La raie 25517 cm^{-1} mérite une attention particulière : elle suit en effet une loi quadratique de variation de l'intensité d'émission selon l'intensité d'excitation. Elle est d'autre part située à 350 cm^{-1} de la raie d'absorption n = 1. On peut penser qu'il s'agit de la raie due à la molécule excitonique.

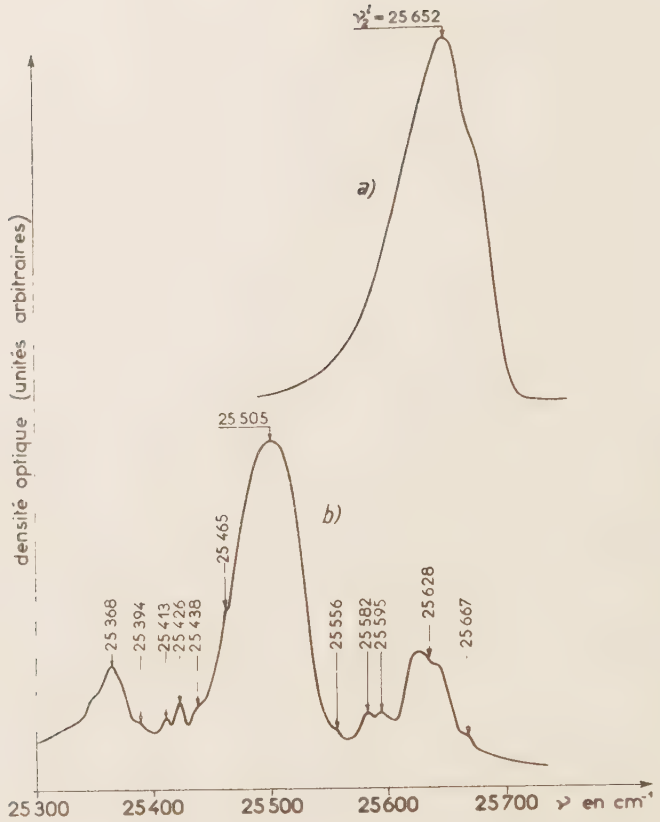

Figure 26

Luminescence de CuCl à 4,2°K.

a) excitation par une faible densité de photons ($\hbar\omega >$

b) excitation par une très forte densité de photons ($\hbar\omega < E_g$).
L'émission en b) est observée sur la surface arrièr
d'un échantillon de 1 cm d'épaisseur éclairé sur la
surface avant.

D) LUMINESCENCE DE CuCl EXCITEE PAR UNE TRES FORTE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST INFERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

1) Enregistrement spectrophotographique

Les figures 19, 20, 21 représentent les spectres émis par des échantillons massifs de CuCl à 4,2°K, 63°K et 77°K lorsque la source excitatrice est un laser à rubis. La plage de l'échantillon étudiée est celle qui est éclairée par le laser. C'est la même plage que celle étudiée par excitation ultraviolette. La luminescence est très intense et un petit nombre d'éclairs laser (environ 10) sont suffisants pour impressionner une plaque photographique. On peut noter que les spectres obtenus sont différents à la fois de ceux obtenus par excitation avec une faible intensité lumineuse ultraviolette et par excitation avec un laser ultraviolet.

La figure 26 représente le spectre obtenu en observant la face arrière d'un échantillon qui est éclairé sur sa face avant avec le laser rouge (l'épaisseur de l'échantillon est de 1 cm). Le spectre obtenu est comparé au spectre d'émission de la plage avant du même échantillon éclairé par une source ultraviolette conventionnelle (fig. 26). On peut voir que, pour le spectre usuel, seule la raie ν_2 apparaît. Avec irradiation laser, on aperçoit un groupe de raies dans la région de ν_2, une raie (25505 cm^{-1}) très intense dans la région de ν_3 et un groupe de raies vers les plus faibles énergies.

2) Tentative d'interprétation

Comme pour le sulfure de cadmium, le mécanisme d'excitation le plus probable est l'absorption simultanée de deux photons par un état intermédiaire virtuel.

Les spectres d'émission diffèrent sensiblement de ceux obtenus par excitation avec un laser ultraviolet. Pour comprendre ce fait, il est utile de se rappeler que le processus d'excitation par absorption de deux photons est un effet de volume, comme nous l'avons vu page 12, alors que par excitation ultraviolette, on étudie une couche très voisine de la surface. Comme la luminescence est très sensible aux défauts, on peut apercevoir, dans un cas des raies dues à des défauts de surface, dans l'autre cas des raies dues à des défauts de volume.

a) 63°K, 77°K : On obtient une seule raie d'émission très intense dont la position permet de l'identifier comme étant la recombinaison d'un exciton libre avec émission simultanée de deux phonons LO. On peut noter que la raie ν_o n'apparaît pas. Ceci est dû au fait que la luminescence provient du volume de l'échantillon ; la raie ν_o d'émission est alors fortement réabsorbée. Le fait que la raie de la molécule excitonique n'apparaît pas à 77°K peut s'expliquer en constatant que la densité d'excitons créés est plus faible que par irradiation avec un laser ultraviolet, même si le nombre d'excitons créé est du même ordre de grandeur.

b) 4,2°K : On observe un grand nombre de raies d'émission. Ces raies sont rassemblées dans le tableau V. Une interprétation définitive ne peut pas être donnée au stade actuel des données expérimentales.

On peut cependant relever plus particulièrement cinq raies caractéristiques qui apparaissent sur tous les échantillons.

- raie 25630 à 640 cm^{-1} : cette raie correspond à une superposition de ν_2 et ν_o-LO.

TABLEAU V

La colonne de gauche donne une tentative d'interpréta
des raies observées (entre parenthèse, on indique la pos
tion des raies observées par excitation avec une faible
sité de photons dont l'énergie est supérieure à la bande
interdite.

Les raies soulignées sont les plus importantes.

TABLEAU RECAPITULATIF DES RAIES D'EMISSION DE CuCl A 4,2°K OBTENUES PAR EXCITATION AVEC UNE GRANDE DENSITE DE PHOTONS ($\hbar\omega < E_g$) SUR 4 ECHANTILLONS DIFFERENTS

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
ν_0 - TO (25 690)		25 692		
ν_2 (25 650)	25 667			
ν_0 - LO (25 640 - 50)	25 628	644	631	628
J_4 (25 590 - 600)	25 595	604	592	597
	25 582			
ν_3 (25 530)	25 556	556		
ν_B	25 505	500	507	493
ν_2' - LO (25 477)	25 465	477		
ν_0 - LO - TO (25 465)				
	25 438			
ν_0 - 2 LO (25 420)	25 426	421	423	
	25 413			
	25 394			
ν_4 - LO	25 368	25 372	372	368
			302	
				267

- raie 25590 à 600 cm^{-1} : cette raie correspond à J_4 (voir tableau IV) (on n'observe pas toujours J_4 par excitation avec une faible intensité de photons). Ceci tend à faire admettre que J_4 est due à une impureté de volume.

- 25500 cm^{-1} : cette raie est la plus importante. Elle pourrait correspondre à l'annihilation d'une molécule excitonique précédemment décrite.

- 25420 cm^{-1} : cette raie correspond à ν_o-2 LO.

- 25371 cm^{-1} : cette raie, également observée par excitation avec le laser ultraviolet, pourrait être due à J_4-LO.

E) LUMINESCENCE DE CuCl EXCITEE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS ($\hbar\omega > E_g$) APRES EXPOSITION AUX ECLAIRS ROUGES D'UN LASER

Le spectre de luminescence de CuCl excité par une source ultraviolette conventionnelle n'est pas modifié lorsque le cristal a subi préalablement les éclairs ultraviolets de notre laser. Par contre, une illumination de l'échantillon avec des éclairs rouges du laser à rubis modifie le spectre d'émission classique de façon permanente. On note, du côté des faibles énergies, l'apparition de plusieurs raies d'émission, d'intensité décroissante pour des longueurs d'onde croissantes et qui sont séparées par l'énergie correspondant à un phonon optique longitudinal (fig. 19_d, 21_d).

L'apparition de ces raies montre que les éclairs laser modifient de façon permanente le cristal. L'allure de ces raies et leur écart constant indiquent qu'il s'agit d'une transition à partir d'un centre créé avec émission d'un ou plusieurs phonons LO. Il n'est pas possible, à cause de la large bande d'émission qui se superpose à ces raies, de mesurer les intensités relatives des raies afin de déterminer si elles obéissent à une distribution de Poisson, ce qui aurait pu donner des informations sur ces centres [80].

CHAPITRE VII

LE BROMURE DE CUIVRE

A) INTRODUCTION

Le spectre d'absorption de lames minces de CuBr a été étudié à basses températures, principalement par Nikitine et al. [81],[83] et par Cardona [82].

D'après les calculs de Song, la bande de valence est un mélange d'états 4p de Br^- et 3d de Cu^+, la symétrie globale étant de caractère p. La bande de conduction est composée d'états 5s de Br^- et 4s de Cu^+ ; elle a une symétrie de caractère s. Les raies intenses d'absorption excitonique observées correspondent à des transitions dipolaires de première classe. La valeur mesurée du facteur f des raies excitoniques est en accord avec cette interprétation.

Nikitine et al. classent les raies en deux séries excitoniques séparées par le couplage spin-orbite.

La valeur du phonon TO a été mesurée par transmission infrarouge [76]

$$TO = 140 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur du phonon LO est déduite des raies d'émission équidistantes [84]

$$LO = 175 \text{ cm}^{-1}$$

B) SPECTRE D'EMISSION DE CuBr EXCITE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS ($\hbar\omega > E_g$)

Le spectre d'émission de CuBr à très basse température consiste en une très grande quantité de raies. L'étude de la luminescence est relativement récente [84], Nikitine et al. (à paraître).

Le spectre obtenu à 4,2°K sur un échantillon massif polycristallin est montré sur la figure 27. Il est semblable à celui obtenu par Lewonczuk*.

Il est composé :

- d'une part, vers les faibles énergies, de deux bandes d'émission intenses, dues probablement à des impuretés du cristal (CuBr émet également une bande dans le rouge que nous n'avons pas étudiée). L'une de ces bandes (22573 cm^{-1}) possède une série de structures équidistantes (l'intervalle entre deux maxima est de 145 ± 10 cm^{-1} et correspond à la valeur d'un phonon transverse optique).

- d'autre part, d'un groupe de raies fines situées au voisinage des raies d'absorption excitonique.

On peut remarquer que les raies 25653 cm^{-1} et 23798 cm^{-1} sont séparées de 145 cm^{-1} et que la distance entre la raie 23798 cm^{-1} et la première raie d'absorption excitonique est de 148 cm^{-1}. Ceci est analogue à ce que l'on trouve dans CuCl. On serait alors tenté d'interpréter ces raies comme une recombinaison d'un exciton libre (n = 1) avec émission simultanée d'un ou plusieurs phonons transverses optiques.

Les raies 23860 cm^{-1} et 23900 cm^{-1} apparaissent en émission et en absorption ; elles correspondent vraisemblablement

---

* Je tiens à remercier M. Lewonczuk pour m'avoir communiqué avant publication, des spectres d'absorption et d'émission de CuBr.

à la recombinaison d'excitons piégés. La position et l'intensité des raies d'émission peuvent varier selon les échantillons. La raie 23798 cm^{-1} est cependant toujours reproductible.

Le spectre d'émission obtenu à la température de l'azote liquide est représenté sur la figure 28. Il présente une certaine analogie avec celui de CuCl. On obtient, vers les grandes énergies, une raie de résonance (23963 à 24105 cm^{-1}) qui correspond à la recombinaison d'un exciton libre (n = 1). La position de cette raie est très voisine de celle observée en absorption. Une partie de l'émission de cette raie est réabsorbée dans le cristal, comme dans CuCl.

Une émission due à des excitons piégés se superpose à cette raie dans la région 23800 à 23900 cm^{-1}*.

Les raies 23529 cm^{-1} et 23685 cm^{-1} sont séparées par l'énergie d'un phonon transverse optique. Elles peuvent correspondre à la recombinaison d'excitons libres ou piégés, avec émission simultanée d'un ou plusieurs phonons TO.

---

* Il est important de noter que la qualité des échantillons de CuBr utilisée est beaucoup moins bonne que celle des échantillons de CuCl. La préparation d'échantillons de CuBr, optiquement transparents, semble très difficile.

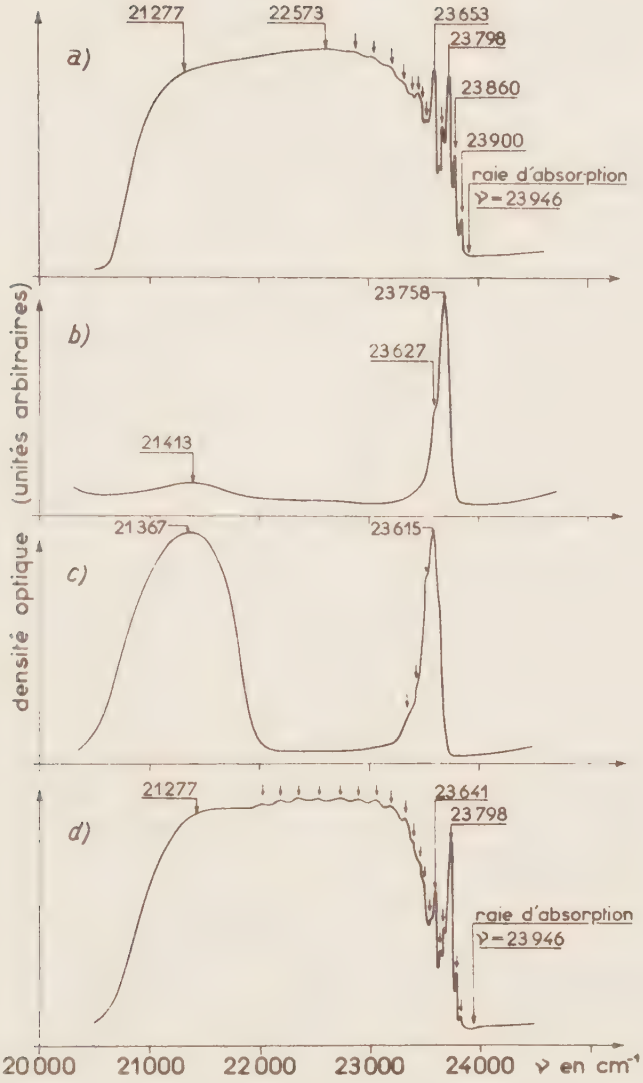

Figure 27

Luminescence de CuBr à 4,2°K excitée par :

a) une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

b) une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)

c) une très forte densité de photons ($\hbar\omega < E_g$) (absorption simultanée de deux photons)

d) une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$) après exposition aux éclairs rouges du laser.

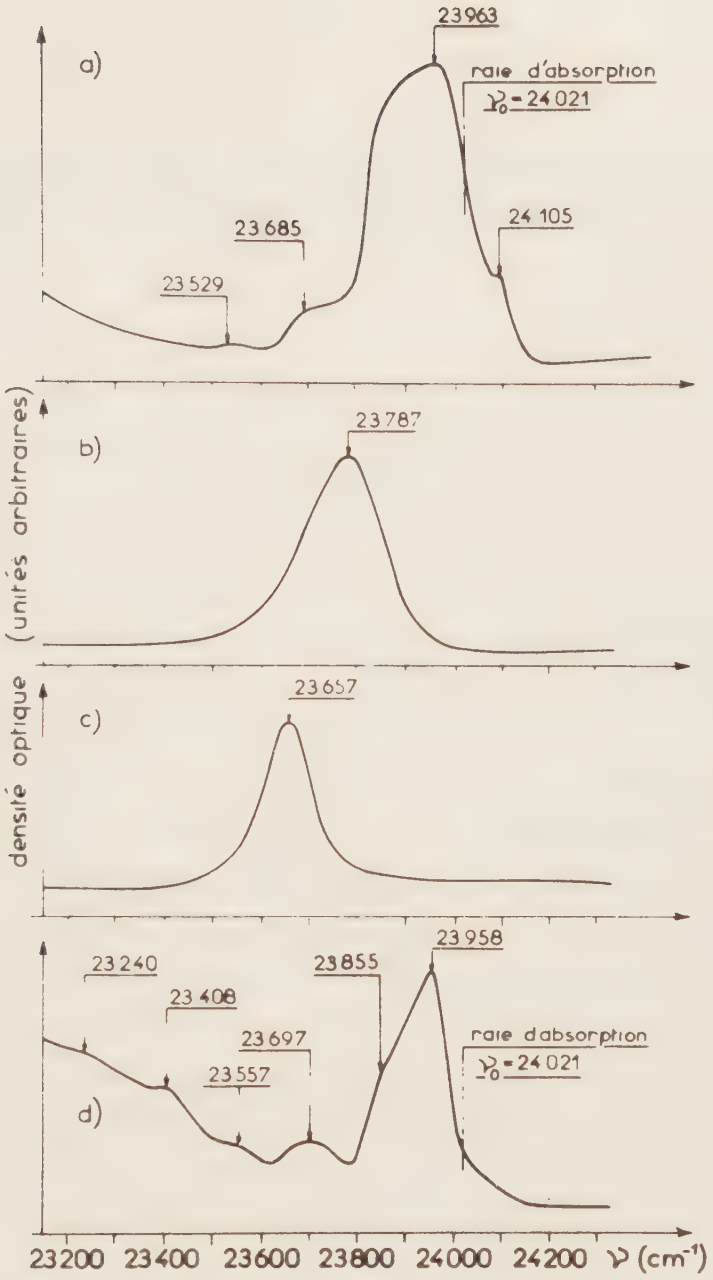

Figure 28

Luminescence de CuBr à 77°K excitée par :

a) une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)
b) une très forte densité de photons ($\hbar\omega > E_g$)
c) une très forte densité de photons ($\hbar\omega < E_g$) (absorption simultanée de deux photons)
d) une faible densité de photons ($\hbar\omega > E_g$) après exposition aux éclairs rouges du laser.

C) SPECTRE D'EMISSION DE CuBr EXCITE PAR UNE TRES FORTE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST SUPERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

Le spectre d'émission de CuBr enregistré photographiquement à 4,2°K et 77°K, lorsque la source excitatrice est un laser ultraviolet, est représenté sur les figures 27b, 28b. Quelques éclairs sont suffisants pour impressionner une plaque photographique. On note, à la température de l'hélium liquide, la disparition des bandes d'émission et l'apparition d'une raie située à 23758 cm^{-1}, avec une structure à 23627 cm^{-1}.

La disparition des bandes d'émission peut s'expliquer si l'on admet que la loi de variation de l'intensité d'émission, selon l'intensité d'excitation, est différente pour les bandes d'émission et pour les raies fines, en analogie avec CdS [3]. A très haute intensité d'excitation, la différence d'intensité d'émission entre les bandes et les raies serait très grande, de telle sorte que seules les raies deviendraient observables. La raie 23758 cm^{-1} pourrait correspondre à la raie 23798 observée en 27a (l'écart de 40 cm^{-1} n'est pas expliqué ; en particulier, un échauffement local du cristal donnerait un écart situé vers les grandes énergies). La structure 23627 en 27b correspondrait alors à la raie 23653 cm^{-1} observée en 27a.

Cette émission serait alors due à la recombinaison d'un exciton libre avec émission simultanée de un et deux phonons TO.

A 77°K, on observe une raie intense, relativement large et située vers les faibles énergies par rapport au spectre obtenu avec une faible intensité d'excitation (figure 28b). Au stade actuel des résultats expérimentaux, il n'est pas possible de donner une interprétation de cette raie. Elle pourrait correspondre, soit à une recombinaison d'exciton avec participation de phonons, soit à la dissociation d'une molécule excitonique.

D) SPECTRE D'EMISSION DE CuBr EXCITE PAR UNE TRES FORTE DENSITE DE PHOTONS DONT L'ENERGIE EST INFERIEURE A CELLE DE LA BANDE INTERDITE

Le spectre d'émission obtenu spectrophotographiquement aux températures de l'hélium et de l'azote liquides est représenté sur les figures 27c, 28c. L'émission obtenue est très intense.

Le processus d'excitation le plus probable est l'absorption simultanée de deux photons laser.

A 4,2°K, on note l'apparition d'une seule des deux bandes d'émission (21367 cm^{-1}) et d'une raie 23615 cm^{-1} qui est déplacée de 38 cm^{-1} par rapport à la raie 23653 cm^{-1} correspondante en 27a. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour donner une interprétation de ce spectre.

A 77°K, on note l'apparition d'une seule raie 23657 cm^{-1}. Cette raie est séparée de la raie d'absorption excitonique par 360 cm^{-1}, ce qui est proche de la valeur de deux phonons LO (350 cm^{-1}).

La raie observée peut correspondre, comme dans CuCl, à la recombinaison d'un exciton libre dans l'état n = 1 avec émission simultanée de deux phonons optiques longitudinaux.

E) SPECTRE D'EMISSION DE CuBr EXCITE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS APRES EXPOSITION AUX ECLAIRS LASER

Le spectre de luminescence de CuBr excité par une lampe au mercure n'est pas modifié lorsque le cristal a subi préalablement les éclairs ultraviolets d'un laser. Cependant, les éclairs rouges du laser modifient légèrement le spectre d'émission. On voit sur les figures 27d, 28d, l'apparition sur la première bande

d'émission de maxima équidistants et séparés par la valeur du phonon LO (175 cm^{-1} ± 10 cm^{-1}).

Cette modification du spectre est permanente.

Après beaucoup d'éclairs laser rouges, l'échantillon devient opaque et finalement, il se casse.

CONCLUSION

L'étude de la luminescence de cristaux inorganiques provoquée par un rayonnement laser a permis la mise en évidence de plusieurs faits nouveaux :

Dans le sulfure de cadmium nous avons montré que le spectre de luminescence excitonique est modifié, lorsque la source excitatrice ultraviolette est très intense. Le changement de spectre observé est dû au fait que les raies de recombinaison d'excitons avec émission simultanée de phonons optiques deviennent prédominantes.

Nous avons observé un effet analogue dans CdSe.

Une étude de la variation de l'intensité de ces raies selon l'intensité d'excitation montre qu'il s'agit d'un phénomène d'émission stimulée.

L'étude de la variation d'intensité des raies dues à la recombinaison directe d'excitons piégés a permis de montrer qu'il y a saturation de ces raies à très haute intensité d'excitation.

Enfin, nous avons montré que l'intensité d'émission de raies d'excitons piégés dépend de l'intervalle de temps entre éclairs successifs d'excitation.

Dans le chlorure de cuivre, la modification du spectre d'émission est principalement due à l'apparition d'une raie très intense ν_B, qui se situe vers les faibles énergies par rapport à la raie excitonique $n = 1$. La variation d'intensité de cette raie selon l'intensité d'excitation suit d'abord une loi quadratique, puis linéaire à plus haute intensité d'excitation.

Nous avons proposé une interprétation de cette raie d'émission basée sur la présence de molécules excitoniques dans

le cristal. Une évaluation de l'énergie de liaison de cette molécule est en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons également constaté que la réabsorption de la raie λ_o de recombinaison directe d'excitons libres à 77°K, se résorbe lorsque l'intensité de la source excitatrice augmente.

La raie de recombinaison d'excitons libres avec absorption simultanée de phonons optiques longitudinaux a été mise en évidence dans CuCl à 63° et 77°K.

Une étude du spectre d'émission classique de CuCl préalablement irradié par les éclairs rouges d'un laser à rubis a permis de montrer une modification permanente du spectre de luminescence classique.

Enfin, nous avons mis en évidence, dans CuCl, CuBr et CdS, une luminescence provoquée par des photons laser d'énergie bien inférieure à la bande interdite. Le mécanisme d'excitation est l'absorption simultanée de deux photons.

REFERENCES

(1) M. Goeppert-Mayer, Ann. Phys., 9 (1931), 273.

(2) R. Braunstein, Phys. Rev., 125 (1962), 475.

(3) R. Braunstein, N. Ockman, Phys. Rev. 134 (1964), 499.

(4) R. Loudon, Proc. Phys. Soc. (London), 80 (1962), 952.

(5) M. Jannuzzi, E. Polacco, Phys. Rev. Lett., 13 (1964), 371. Phys. Rev., 183 (1965), 806.

(6) D. Fröhlich, H. Mahr, Phys. Rev. Lett., 16 (1966), 895.

(7) R. Guccione, J. Van Kranendonk, Phys. Rev. Lett., 14 (1965) 583.

(8) R.A. Smith, Wave Mechanics of crystalline Solids, Chapman and Hall, London (1961).

(9) M. Inoue, Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965), 363.

(10) F. Smiga, S. Imamura, Physics Letters, 25 (1967) 706.

(11) J. Frenkel, Phys. Rev., 37 (1931), 17.

(12) G.M. Wannier, Phys. Rev. 52 (1937), 191.
N.F. Mott, Proc. Royal. Soc. 167 (1938), 384.

(13) R.J. Elliot, Phys. Rev., 108 (1957), 1385.

(14) M. Haken, Fortsch. Phys., 38 (1958), 271.

(15) S. Nikitine, Prog. in Semicond., 6 (1962), 233.

(16) S. Nikitine, Mme L. Wenger-Wursteisen, C. Schwab, J. Ringeissen, Comptes rendus du 7e Congrès Intern. sur la physique des semiconducteurs, Dunod (Paris (1964) p.903.

(17) N.G. Basov, A.Z. Grasiuk, V.F. Efimkov, I.G. Katulin, J.M. Popov, Proc. Intern. Conf. on the physics of semiconductors Kyoto (1966).

(18) A. Mysyrowicz, J.B. Grun, F. Raga, S. Nikitine, Physics Letters, 24 (1967) 335.

(19) S. Nikitine, A. Mysyrowicz, J.B. Grun, R. Heimburger, C. R. Ac. Sc., 260 (1965), 94.

(20) R.B. Laibowitz, M.S. Sack, Phys. stat. sol., 17 (1966), 353.

(21) D.R. Hotchkiss, J. Appl. Phys, 35 (1964), 2455.

(22) R.L. Smith, Phys. Rev., 128 (1962),2225.

(23) C.K.N. Patel, P.A. Fleury, R.E. Slusher, H.L. Frisch, Phys. Rev. Lett., 16 (1966), 971.

(24) A. Mysyrowicz, R. Heimburger, J.B. Grun, S. Nikitine, C. R. Ac. Sc., 263 (1966), 1116.

(25) J.J. Hopfield, J.M. Worlock, Kwangjai Park, Phys. Rev. Lett., 11 (1963), 414.

(26) J.J. Hopfield, J.M. Worlock, Phys. Rev. 137 (1965), 1455.

(27) M. Matsuoka, T. Yajima, Phys. Lett., 23 (1966), 54.

(28) P.J. Regensburger, E. Panizza, Phys. Rev. Lett., 18 (1967), 113.

(29) V.M. Koniukhov, L.A. Kulevskii, A.M. Prokhorov, Phys. stat. sol. 21 (1967), K 107.

(30) D. Fröhlich, B. Staginnus, Phys. Rev. Lett., 19 (1967), 496.

(31) D. Fröhlich, B. Staginnus, E. Schönherr, Phys. Rev. Lett., 19 (1967), 1032.

(32) A. Rose, RCA Rev., vol. 27, décembre 1966.

(33) Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys., suppl. 12 (1959), 111.

(34) E. Nolle, Sov. Physics, solid state, 9 (1967), 90.

(35) E.F. Gross, S.A. Permogorov, B.S. Razbirin, Soviet Physics, solid state, 8 (1966), 1180.
J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966), 1647.

(36) M.A. Lampert, Phys. Rev. Lett., 1, (1958), 450.

(37) J.A. Wheeler, Ann. N.Y. Ac. Sc., 48 (1946), 221.

(38) A. Ore, Phys. Rev., 71 (1947), 913.

(39) L. Pauling and E. Wilson, Mc. Graw-Hill, N.Y. (1935).

(40) J.R. Haynes, Phys. Rev. Lett., 17 (1966), 860.

(41) R.E. Halsted, M. Aven, Phys. Rev. Lett., 14 (1965), 64.

(42) J.R. Haynes, Phys. Rev. Lett., 4 (1960), 361.

(43) P.G. Thomas, J.J. Hopfield, Phys. Rev., 128 (1962), 2135.

(44) J.J. Hopfield, Proc. of the 7th intern. Conf. on the physics of semiconductors (1964), Paris (Dunod).

(45) M. Trlifaj, Cs. J. Phys., 9 (1959), 447.

(46) M. Suffczynski, W. Gorzkowski, R. Kowalczyk, Phys. Letters, 24 (1967), 453.

(47) G. Munschy, J. Physique, 28 (1967), 307.

(48) S. Nikitine, G. Munschy, J. Ringeissen, Mlle M. Kirsch, Colloque de Strasbourg, J. de Physique, Suppl. C3, 28, (1967) 121.

(49) M. Balkanski, J. Des Cloizeaux, J. Phys. Rad., 21 (1960), 825.

(50) E.F. Gross, M.A. Jakobson, C.R. Ac. Sci. URSS, 102 (1955),485.

(51) E.F. Gross, B.S. Razbirin, J. Tech. Phys. Moscow, 27 (1957), 2174.

(52) V.L. Broude, V.V. Eremenko, E.I., Rashba, C. R. Ac. Sc. Paris, 114 (1957), 520.

(53) D. Dutton, Phys. Rev., 112 (1958), 785.

(54) D.G. Thomas, J.J. Hopfield, Phys. Rev., 116 (1959), 573.

(55) J.J. Hopfield, D.G. Thomas, Phys. Rev., 122 (1961), 35.

(56) W.S. Baer, R.N. Dexter, Phys. Rev., 135 (1964), 1388.

(57) E.F. Grillot, J. Chimie Physique, 642 (1958).
Festkörper Physik und Physik der Leuchtstoffe, S.226 (Akademie Verlag, Berlin, 1958).

(58) E.F. Grillot, M. Bancie-Grillot, Phys. stat. sol. 3 (1963), 229.

(59) L.S. Pedrotti, D.C. Reynolds, Phys. Rev., 119 (1960), 1897.

(60) R. Rass, Thèse, Freie Universität Berlin (1965).

(61) S. Ibuki, A. Osho, J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966), 1753.

(62) D.G. Thomas, J.J. Hopfield, J. of applied physics, 33 (1962), 3243.

(63) N.G. Basov, A.Z. Grasyuk, I.G. Zubarev, V.A. Katulin, Soviet Physics, solid state, 7 (1966), 2932.

(64) C. Benoît à la Guillaume, J.M. Debever, C.R. Ac. Sc., 261, (1965), 5428.

(65) H. Haug, K. Grob, Physics Letters, 26 (1967), 41.

(66) R.E. Halsted, E.F. Apple, J.S. Prener, Phys. Rev. Letters, 2 (1959), 420.

(67) R.G. Wheeler, J.O. Dimmock, Phys. Rev. 125 (1962), 1805.

(68) J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, J. Appl. Phys. 32 (1961), 2271.

(69) B.S. Razbirin, J. Filinski, B. Wojtowicz-Natanson, Phys. stat. sol., 18 (1966), K 37.

(70) D.C. Reynolds, C.W. Litton, T.C. Collins, Phys. Rev., 156 (1967), 881.

(71) J.B. Grun, A. Mysyrowicz, F. Raga, A. Bivas, R. Lévy, S. Nikitine, Phys. stat. sol. 22 (1967), K 155.

(72) S. Nikitine, J. Ringeissen, Ch. Sennett, Recomb. radiative dans les semiconducteurs, Paris 1964 (Dunod).

(73) K. Song, Thèse, Université de Strasbourg (1967).

(74) J. Ringeissen, Thèse, Université de Strasbourg (1967).

(75) E. Burstein, Colloque de Cortina d'Ampezzo, Juillet 1966.

(76) Y. Henninger, G. Morlot, A. Hadni, J. de physique, 26, (1965), 143.

(77) M. Ueta, T. Goto, J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965), 401, 20 (1965) 1024.

(78) Y. Kaifu, Y. Kawate, S. Nakanishi, I. Niwa, K. Nakazawa, M. Koba, J. Phys. Soc. Jap., 22 (1967), 517.

(79) F. Raga, R. Kleim, A. Mysyrowicz, J.B. Grun, S. Nikitine, J. de physique, 28 (1967), C 116.

(80) J.J. Hopfield, J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959), 110.

(81) S. Nikitine, R. Reiss, C. R. Ac. Sc., 242 (1956), 238, 245 (1957), 52.

(82) S. Nikitine, S. Lewonczuk, J. Ringeissen, K. Song, C. R. Ac. Sc., 262 (1966), 1506.

(83) M. Cardona, Phys. Rev., 1 (1963), 129.

(84) T. Goto, M. Ueta, J. Phys. Soc. of Japan, 22 (1967), 488.

(85) D.W. Langer, Y.S. Park, R.N. Euwema, Phys. Rev., 152 (1966), 788.

(86) R. Geik, C.H. Perry, S.S. Mitra, J. Appl. Phys. 37 (1966), 1994.

(87) M. Certier, C. Wecker, S. Nikitine, C. R. Ac. Sc., à paraître (1968).

TABLE DES MATIERES

Page 1 Introduction.

2 Chapître I : Théorie de l'absorption non linéaire.

15 Chapître II : Recombinaison radiative des excitons.

25 Chapître III : Dispositif expérimental.

32 Chapître IV : Le sulfure de cadmium.

45 Chapître V : Le selenure de cadmium.

48 Chapître VI : Le chlorure de cuivre.

67 Chapître VII : Le bromure de cuivre.

73 Conclusion.

75 Bibliographie.

Je remercie Monsieur le Professeur Nikitine, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Il a été l'instigateur de ce travail et l'a constamment suivi avec intérêt. Je lui exprime ma profonde gratitude.

Monsieur Grun, maître de recherches m'a fait profiter de son expérience et a participé à la totalité de ce travail. Je l'en remercie bien vivement.

Je remercie également les chercheurs du laboratoire, Messieurs Biellman, Carabatos, Certier, Coret, Daunois, Deiss, Goltzené, Grosmann, Jung, Kleim, Lewonczuk, Merle, Meyer, Noguet, Ringeissen, Schwab, Sieskind, Soxhlet, Wecker, Zielinger et Zouaghi, pour leurs nombreuses discussions fructueuses.

Je tiens à remercier particulièrement Messieurs Bivas et Lévy qui ont participé à de nombreuses mesures.

Le service de chimie m'a fourni les échantillons nécessaires. Je remercie Madame Guigue, Mesdemoiselles Haeringer et Joucla, et Monsieur Schwalbach bien sincèrement.

Monsieur Fleischmann a assuré avec l'aide de Messieurs Muller et Armbruster la liquéfaction de l'hélium, avec sa compétence habituelle.

Monsieur Jambois a réalisé les dessins techniques avec le soin qui lui est coutumier.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide technique de Messieurs Rieber, Martz, Bilger, Breton et Brucker.

"Last but not least", je remercie Mesdames Julien et Lapp et Mademoiselle Perrier qui ont dactylographié ce texte avec tant de patience et de gentillesse.